

## *Über elektrische Funken und ihre Verwendung zur Anregung von Spektren*

*Von H. Kaiser und A. Wallraff*

(Mit 28 Abbildungen)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium des Zeisswerks  
und dem Elektrotechnischen Institut I der Technischen Hochschule in Aachen)

Inhalt: I. Geschichtliche Übersicht, Aufgabenstellung. — II. Der Feussnersche Funkenerzeuger. — III. Die Vorgänge im Funken: a) Beobachtungen mit dem Drehspiegel; b) Die elektrischen Vorgänge im Funkenkreis: 1. Die Versuchstechnik; 2. Der Spannungsverlauf im Funken; 3. Der Stromverlauf; 4. Der Vorgang am rotierenden Unterbrecher; 5. Die Dämpfung durch den Funken; 6. Zusammenfassender Überblick. — IV. Die Vorgänge im Ladekreis. — V. Die ungesteuerten Funkenerzeuger. — VI. Der Resonanzfunkenerzeuger. — VII. Folgerungen für die Spektralanalyse. — VIII. Ergebnisse. — IX. Schrifttum.

### **I. Geschichtliche Übersicht, Aufgabenstellung**

Die Spektralanalyse hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung für die Werkstoffuntersuchungen der Technik gewonnen. Der zu untersuchende Stoff muß dabei verdampft und zur Strahlung angeregt werden. Eins der wichtigsten Hilfsmittel dazu ist der elektrische Funke, den man zwischen Elektroden aus dem zu prüfenden Stoff übergehen läßt. Da man mit einfachen Elektrodenanordnungen, bei mäßigen Spannungen, möglichst viel verdampfen will, kommt man im allgemeinen mit Einzelfunken nicht aus, sondern man muß *Funkenfolgen* verwenden. Damit ist die technische Aufgabe gegeben:

Solche Versuchsbedingungen, vor allem elektrischer Art, sind aufzufinden, daß die Verdampfung und Anregung des Elektrodenwerkstoffs durch Funkenfolgen in festgelegter, wiederholbarer Weise vor sich geht, so daß man aus den Intensitätsverhältnissen der Spektrallinien sicher und genau auf die Zusammensetzung des untersuchten Stoffes schließen kann. Weiter sind die Geräte zu entwickeln, durch die diese Versuchsbedingungen betriebsmäßig mit einem Mindestmaß an Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit sicher verwirklicht werden können.

Die vollständige Behandlung dieser Aufgabe und die Entscheidung über die Brauchbarkeit der verschiedenen vorgeschlagenen

Lösungen setzt voraus, daß man die Vorgänge kennt, die sich beim Verfunken abspielen.

Die Vorstellungen, die man in den spektralanalytischen Arbeiten über die elektrischen Vorgänge und über die Anregung findet, sind meist sehr unbestimmt, häufig sogar falsch. Eine eingehende Behandlung fehlt; wichtige Bemerkungen finden sich in einer Arbeit von Feussner<sup>7)</sup>, wenn auch nicht alle seine Ansichten zutreffen. In der gesamtphysikalischen Literatur liegen viele wertvolle Beobachtungen über die elektrischen und optischen Vorgänge im Funken vor. Für die Spektralanalyse sind diese Arbeiten fast ganz unbeachtet geblieben. Außer den zahlreichen, fast unübersehbaren, spektroskopischen Veröffentlichungen<sup>8)</sup> sind besonders zwei Gruppen von Arbeiten zu erwähnen: Die erste schließt sich an die berühmte Untersuchung von W. Feddersen<sup>6)</sup> an. Es sind die Arbeiten von Schuster und Hemsalech<sup>30)</sup>, Hemsalech<sup>11)</sup>, Schenk<sup>29)</sup>, Milner<sup>18)</sup>, Royds<sup>26)</sup> und Miyanishi<sup>20)</sup>, in denen die zeitliche Aufeinanderfolge der Strahlungsvorgänge vor allem mit Hilfe des Drehspiegels untersucht wird. Besonders nachdrücklich sei auf die Arbeiten von Feddersen und Milner hingewiesen, die eine Fülle ausgezeichnete Beobachtungen enthalten. Auch in jüngster Zeit ist der Drehspiegel verwendet worden z. B. von Beams<sup>2)</sup> und von Chiles<sup>3)</sup>. Beams<sup>2)</sup>, Lawrence und Dunnington<sup>16)</sup> und andere haben die Kerrzelle herangezogen, um den Beginn der Leuchterscheinungen im Funken zu untersuchen.

Die zweite Gruppe von Arbeiten entstammt vorwiegend dem Arbeitskreis der Funkentelegraphie und beschäftigt sich mit dem Strom- und Spannungsverlauf im Funken; das experimentelle Hilfsmittel ist die Braunsche Röhre. Hier sind die Arbeiten von Zenneck<sup>40)</sup>, Roschansky<sup>25)</sup> und Milner<sup>19)</sup>, ferner eine theoretische Zusammenfassung von Barkhausen<sup>1)</sup> zu nennen. Obwohl es damals noch nicht möglich war, das Kathodenstrahloszillogramm eines einzelnen Funkens aufzunehmen, enthalten die Aufnahmen Roschanskys, von der Erstzündung abgesehen, alles Wesentliche. Beobachtungen an einzelnen Funken sind dann in neuerer Zeit von Klemperer<sup>13)</sup>, Schäffer<sup>27)</sup>, Krug<sup>15)</sup> und Wallraff<sup>36)</sup> gebracht worden. Endlich muß man die Erkenntnisse heranziehen, die die letzten Jahre über Durchschlag und Gasentladung gebracht haben.

Wenn auch die wesentlichen Vorgänge im Funken in den genannten Arbeiten in Einzelbeobachtungen vorliegen (bis auf die sehr wichtige Gruppe der Ladevorgänge vgl. Abschn. IV), so ist es

\*) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie Bd. I—VIII und Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 19. Kap. 8 (H. Konen) Berlin 1928.

doch fast unmöglich, diese Einzelbeobachtungen so einander zuzuordnen, daß man ein vollständig zutreffendes Gesamtbild erhält; dazu gibt es zu viele Möglichkeiten, die Versuchsbedingungen abzuändern. Das zeigt z. B. die sehr interessante Zusammenstellung von Clarkson<sup>4)</sup>, dessen Deutung aber nicht in allen Einzelheiten gelungen ist; eine Theorie von Thomson<sup>3)</sup> trifft nicht das Wesentliche.

Darum war es notwendig, die verschiedenen Versuchsmöglichkeiten, die der Spektrograph, der Drehspiegel und der Kathodenstrahloszillograph bieten, zusammen auf den gleichen Versuchsgegenstand anzuwenden, um ein geschlossenes Bild aller Vorgänge zu gewinnen. Wir benutzten dazu die Funken, die der *Feussnersche Funkenerzeuger* liefert. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, daß diese Wahl glücklich war, weil bei diesem Gerät die Vorgänge besonders übersichtlich verlaufen. Wir erhielten damit auch den Schlüssel zum Verständnis der Arbeitsweise der anderen gebräuchlichen Geräte.

Unsere Arbeit verfolgt nun ein dreifaches Ziel: 1. Nachprüfung und Zusammenstellung der wichtigsten bereits veröffentlichten Beobachtungen unter einheitlichem Gesichtspunkt, 2. Weiterführung der Untersuchungen über die Vorgänge im Funken und 3. Untersuchung eines technischen Geräts zur Funkenerzeugung. Wir werden vor allem die elektrischen Vorgänge behandeln und die Beobachtungen über die Anregung der Strahlung nur soweit heranziehen, daß wir die Folgerungen ziehen können, die sich für die Spektralanalyse ergeben.

## II. Der Feussnersche Funkenerzeuger

Abb. 1 zeigt das Schaltbild des Feussnerschen Funkenerzeugers<sup>5)</sup>. Der Kondensator  $C$  wird durch den Transformator  $Tr$  aufgeladen und entlädt sich durch die Selbstinduktion  $L$  und die Funkenstrecke  $F$ , deren Elektroden aus dem zu untersuchenden Stoff bestehen (Analysenfunkensstrecke). Der rotierende Synchronunterbrecher  $U$  sorgt dafür, daß sich der Kondensator nur dann über die Funkenstrecke entladen kann, wenn die Ladespannung am Kondensator den Scheitelwert innerhalb der Halbperiode erreicht hat. Dadurch wird der elektrische Vorgang im wesentlichen unabhängig vom jeweiligen Zustand der Elektrodenoberflächen und vom Elektrodenabstand<sup>6)</sup>. Vor dem Transformatoreingang liegt ein

<sup>5)</sup> DRP. Nr. 613 185; Nr. 613 186; USA. Patent Nr. 1 971 215; Engl. Patent Nr. 400 607; Franz. Patent Nr. 745 691.

<sup>6)</sup> O. Feussner<sup>7)</sup>, war der Ansicht, daß man für die Strahlung nur die ersten hochfrequenten Teilschwingungen jedes einzelnen Funkens benutzen sollte. Er dämpfte daher die Schwingungen im Funkenkreis durch einen angekoppelten Saugkreis, später durch einen Widerstand. Die Erfahrungen

Widerstand  $R_1$  (bei 220 Volt etwa  $75 \Omega$ ), die Sekundärwicklung des Transformators ist durch die Drosseln  $D$  gegen die Hochfrequenz aus dem Funkenkreis ( $C, L, F, U$ ) abgeriegelt. Die Schaltungsteile

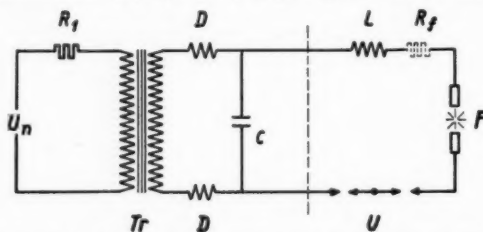


Abb. 1. Schaltbild des Feussnerschen Funkenerzeugers

links von der gestrichelten Linie bilden den Ladekreis des Gerätes. Funkenkreis und Ladekreis haben also den Kondensator  $C$  gemeinsam.

Die Funken, die der Feussnersche Funkenerzeuger liefert, bezeichnet man als „gesteuerte Funken“.

Bei der technischen Ausführung des Gerätes, das von der Firma W. C. Heraeus in Hanau hergestellt wird, ist  $Tr$  ein Streutransformator, der sekundär  $12000 V_{eff}$  liefert. Der Kondensator hat eine Kapazität von  $3000 \text{ cm}$  ( $\frac{1}{10} C$ ) und ist in Stufen von je  $600 \text{ cm}$  unterteilt. Die Spule  $L$  hat zwei Anzapfungen, die zugehörigen Selbstinduktionen sind etwa  $800000 \text{ cm}$  und  $80000 \text{ cm}$  ( $\frac{1}{10} L$  und  $\frac{1}{100} L$ ). Schaltet man  $L$  ganz aus, so beträgt die Selbstinduktion der Leitungen im Funkenkreis, etwa  $5000 \text{ cm}^*$ ). Bei Bedarf kann man einen Ohmschen Widerstand  $R_f$  zur Dämpfung in den Funkenkreis legen.

Andere Schaltungen, die heute zur Funkenerzeugung verwendet werden, sollen später besprochen werden. Meist wird ein Kondensator an die Hochspannungsseite eines Transformators angeschlossen, der Kondensator entlädt sich über die Funkenstrecke, wenn die Durchbruchspannung an den Elektroden erreicht ist. Zur besseren Festlegung der Entladungsbedingungen haben Scheibe und Schöntag<sup>28)</sup> einen Resonanztransformator verwandt. Foster, Langstroth und McRae<sup>29)</sup> erzeugen mit einer Kippschaltung Gleichspannungsfunken, Kosbahn<sup>14)</sup> hat die Verwendung von Einzelfunken vorgeschlagen. Fagioli<sup>5)</sup> hat die Spitzenwerte des Stroms durch die Funkenstrecke mit einem Röhrenvoltmeter gemessen, um so die Entladungsbedingungen zu bestimmen. Blum<sup>42)</sup> hat einfache Meßverfahren angegeben, um die Stromstärke, den Stromanstieg und die Dauer von aperiodischen Funken zu bestimmen.

### III. Die Vorgänge im Funken

#### a) Beobachtungen mit dem Drehspiegel

Wir wollen uns an Hand von Drehspiegelaufnahmen einen ersten Überblick über die Strahlungsvorgänge im Funken verschaffen. Die

mit dem Gerät zeigten sehr bald, daß die wesentliche Wirkung des Funkenerzeugers auf der Steuerung der Entladung durch den Unterbrecher beruht. Unseres Wissens sind nur vier Versuchsstücke des Geräts mit dem Feussnerschen Saugkreis gebaut worden.

\*) Stark von der Leitungsführung abhängig.

Aufnahmen wurden mit Glasoptik gemacht. Der Funke stand im Brennpunkt eines Fernrohrobjektivs von 30 cm Brennweite, dahinter fiel das parallele Lichtbündel auf den Drehspiegel, der 5 cm Durchmesser hatte, von dort auf ein Photoobjektiv (Tessar 1 : 4,5;  $f = 30$  cm), das in seiner Brennebene das zeitlich auseinandergezogene Funkenbild erzeugte\*). Der Spiegel war auf der Achse eines Synchronmotors angebracht, der sich ebenso schnell drehte wie der Synchronunterbrecher im Funkenerzeuger. Die photographische Platte fiel in der Bildebene des Tessars, dadurch konnten mehrere Einzelfunken untereinander aufgenommen werden. Das Funkenbild lief

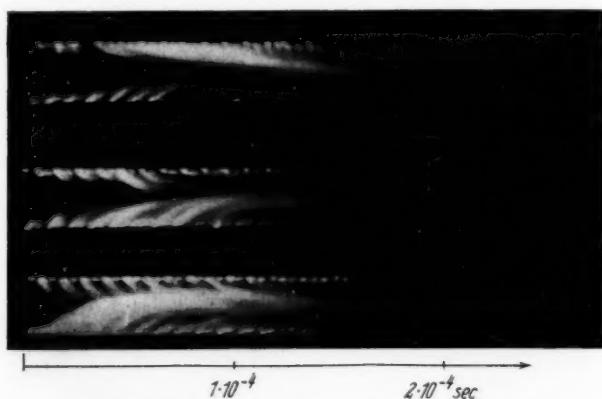


Abb. 2. Drehspiegelaufnahme von Bleifunken  
(Elektrodenabstand 6 mm;  $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{1}$  L)

mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 m/sec über die Platte; 1,9 mm auf den Originalaufnahmen entsprechen  $10^{-5}$  sec.

Die Abb. 2 bis 4 zeigen solche Funkenbilder. Wir können drei wesentlich verschiedene Leuchterscheinungen unterscheiden: 1. eine helle, feine Lichtlinie zu Beginn des Funkens, 2. breitere Bänder in regelmäßigem Abstand, die vor allem zu Anfang in der Mitte zwischen den Elektroden längere Zeit gut zu verfolgen sind, 3. stark leuchtende Wolken, die aus den Elektroden hervorbrechen und lange nachleuchten.

Die Lichtlinie entspricht dem ersten Durchschlag, das Spektrum zeigt Luftlinien. Aus der Breite der Linie läßt sich nur schließen,

\*) Es ist zweckmäßig, für die Abbildung hinter dem Spiegel wegen des größeren Bildfeldes ein Photoobjektiv zu verwenden.

daß dieser Vorgang in weniger als  $5 \cdot 10^{-7}$  sec vorbei sein muß\*). Die nachfolgenden Bänder sind die Spuren der hochfrequenten Entladungen des Funkenkreises. Zu jeder Periode der Schwingungen gehören zwei Bänder, entsprechend dem Hin- und Hergang des Stroms. Das Spektrum zeigt Luftlinien und -banden, ist aber von dem des Erstdurchschlags verschieden <sup>11)</sup>. Die Wolken entstehen

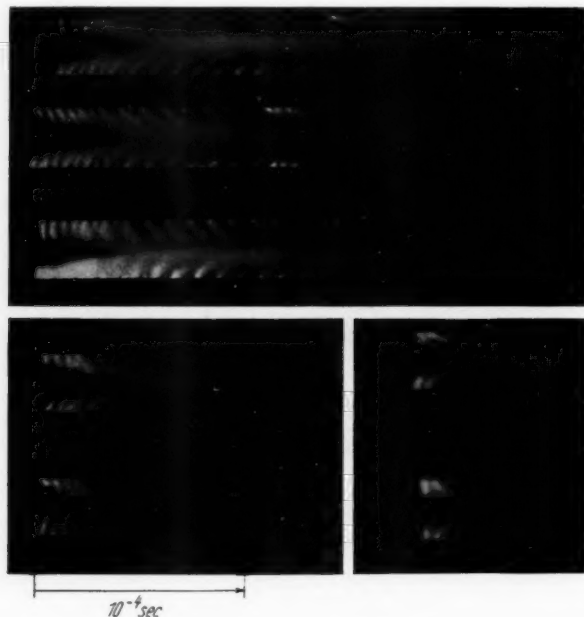


Abb. 3. Drehspiegelaufnahme von Magnesiumfunken  
(Elektrodenabstand 6 mm;  $\frac{1}{2} C$ ;  $\frac{1}{2} L$ ).

- a) ohne Dämpfungswiderstand  $R_f$  im Funkenkreis  
b) mit  $R_f = 33 \Omega$  c) mit  $R_f = 200 \Omega$

durch Ausbrüche von Metaldampf aus den Elektroden, wobei der leuchtende Dampf mit großer Geschwindigkeit von den Elektroden fortströmt. Die Ausbrüche erfolgen periodisch im Takt der Schwingung, sie sind am stärksten, wenn die betreffende Elektrode Kathode ist. Der Dampf leuchtet aber beständig weiter, unabhängig von dem

\*) Nach oszillographischen Arbeiten aus dem Gebiet der Durchschlagsforschung muß diese Zeit sogar noch um eine Größenordnung kleiner sein; vgl. W. Rogowski<sup>24)</sup> S. 5 und das dort angegebene Schrifttum.

periodischen Stromdurchgang durch die Funkenstrecke, so daß das Vorhandensein der Schwingung im zeitlich mittleren Teil der Funken nur noch an den periodischen Dampfausbrüchen zu erkennen ist. Die Bänder sind dann nicht mehr zu sehen. Wenn die Dampfausbrüche gegen Ende der Entladung schwach geworden sind, treten die Bänder vor allem in der Nähe der Elektroden wieder auf, ihr Spektrum zeigt, daß die Entladung nun nicht mehr in Luft, sondern im Metaldampf brennt. Wenn die eigentliche Entladung vorbei ist, leuchtet die Dampf Wolke namentlich in der Mitte zwischen den Elektroden lange Zeit nach (manchmal bis zu  $10^{-3}$  sec). Die Nach-

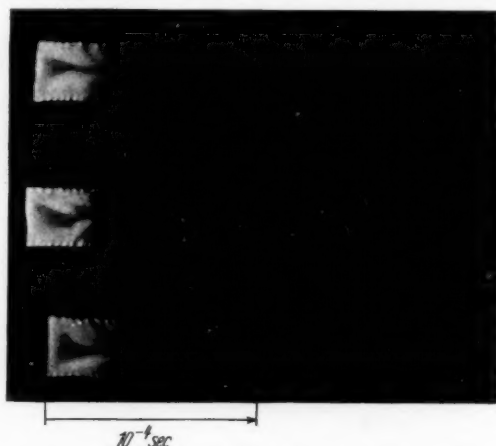


Abb. 4. Drehspiegelaufnahme von Aluminiumfunken  
(Abstand 6 mm;  $\frac{1}{10}$  C;  $\frac{1}{10}$  L)

leuchtdauer ist bei den einzelnen Metallen verschieden, außerdem hängt sie von der Menge des gebildeten Dampfes und den Versuchsbedingungen ab<sup>6), 18)</sup>.

Die Stärke der Dampfausbrüche ist offenbar nicht durch die Entladung allein bestimmt, sondern sehr wesentlich auch durch die Verhältnisse, die die Entladung an den Elektrodenoberflächen vorfindet. Oft sind einzelne Ausbrüche im Verlauf eines Funkens besonders stark; bei manchen Funken erfolgen die stärksten Ausbrüche bei den ersten hochfrequenten Teilschwingungen, bei anderen Funken derselben Art erst bei den mittleren. Wir werden später zeigen (Abschn. III b), daß diese Unterschiede zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Funken nicht durch verschiedenen Ablauf der elektrischen Vorgänge hervorgebracht sein können. — Die Geschwin-

digkeit, mit der sich der Metalldampf von den Elektroden fortbewegt, kann aus den Aufnahmen bestimmt werden. In der Nähe der Elektroden liegt sie in der Größenordnung von 100 bis 1000 m/sec, je nach den Versuchsbedingungen und dem Metall<sup>\*)</sup>. In unmittelbarer Nähe der Elektroden ist die Geschwindigkeit wahrscheinlich noch höher. Vielleicht darf man hier die Messungen von Chiles<sup>9)</sup> an Vakuumfunken zum Vergleich heranziehen, der Geschwindigkeiten von 5 bis 7 km/sec beobachtet hat.

Von der Geschwindigkeit der einzelnen ausbrechenden Dampf- wolken muß man die geringere Geschwindigkeit der einhüllenden Wolkenfront unterscheiden<sup>20), 18)</sup>. Die Dampf- wolken der ersten

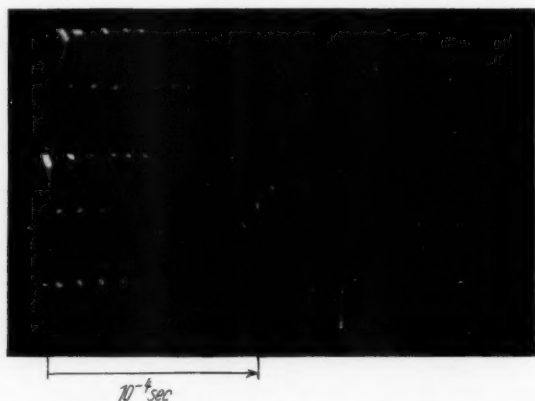


Abb. 5. Drehspiegelaufnahme von Kupferfunken  
(Abstand 6 mm;  $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{1}$  L)

Ausbrüche eines Funkens haben eine hohe Geschwindigkeit, hören aber in der Nähe der Elektroden auf und sehen aus, als ob sie durch die zurückgedrängten Luftmassen gestaucht würden<sup>18)</sup>. Die folgenden Dampf- wolken können ungehinderter ausströmen. Das ist bei den Mg-Funken in Abb. 3 deutlich zu sehen.

Die Abb. 5 zeigt eine Drehspiegelaufnahme mit Elektroden aus einer Cu-Legierung mit 2% Be. Aus photographischen Gründen ist das Metalldampfleuchten kaum zu sehen, dafür sieht man

<sup>\*)</sup> In guter Übereinstimmung damit hat Mohler<sup>21)</sup> die mittlere Geschwindigkeit von Al-Dampf im Funken mit Hilfe des Dopplereffekts zu 370 m/sec bestimmt. Die Arbeit enthält außerdem sehr interessante Beobachtungen über die Selbstumkehr von Funkenlinien bei Mg. A. H. Zinszer<sup>22)</sup> hat Schlieraufnahmen der Dampfausbrüche gemacht.

besonders deutlich die Bänder der Entladung in der Luft. Die hellen Flecke an den Elektroden kennzeichnen die jeweilige Kathode. Auf vielen Aufnahmen ist unmittelbar auf der jeweiligen Kathode ein besonders helleuchtendes, dünnes Lichtscheibchen zu sehen, das wohl dem negativen Glimmlicht der Entladung zugeordnet werden muß.

Die Richtung, in der sich der ausbrechende Metaldampf bewegt, weicht oft von der Richtung der Entladungsbahn ab. Die Dampfwolken können also nicht den Strom der Entladung tragen. Sie werden zwar durch die Entladung hervorgerufen, sind aber dann selbständige Gebilde. Diese Tatsache wird von allen älteren

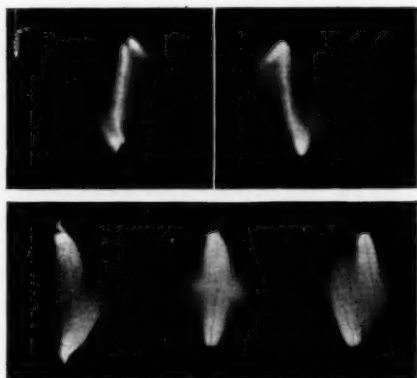


Abb. 6. Einzelfunken.

Obere Reihe: Aluminiumfunken ( $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{10}$  L)  
 Untere Reihe: Magnesiumfunken ( $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{1}$  L)  
 (Elektrodenabstand 6 mm)

Beobachtern mit großem Nachdruck hervorgehoben\*). Sie geht schon aus den Drehspiegelaufnahmen hervor und ist besonders eindrucksvoll, wenn man sich eine größere Anzahl von Funken unmittelbar im Drehspiegel ansieht. Zur Veranschaulichung bringt die Abb. 6 Bilder von Funken ohne zeitliche Zerlegung. Bei den

\*) W. Feddersen\*) schreibt darüber: „Die Entladungserscheinungen ... dürften vielleicht außerdem zu der Ansicht führen, daß die fortgeschleuderten Metallteilchen, wenn sie losgerissen sind, nichts weiter mit der Elektrizitätsbewegung zu tun haben, daß sie beim Abreißen eine Richtung der Bewegung erhalten, nach der sie fortfliegen, gleichviel, ob diese Richtung mit der Bahn der Elektrizität, welche durch den ersten Partialfunken gegeben wurde, zusammenfällt, oder ob beide Wege auseinandergehen“.

Al-Funken sind die beiden Dampfstrahlen und die Entladungsbahn, die die Elektroden verbindet, deutlich zu unterscheiden. Bei den Mg-Funken sind nur die Dampfstrahlen zu sehen, bei dem einen der Bilder prallen sie gegeneinander und drücken sich breit. Diese Strahlbildung ist bei den verschiedenen Metallen verschieden stark ausgeprägt. Sie wird verstärkt, wenn der Dampf aus Vertiefungen der Oberfläche kommt, indem diese wie kleine Mörser wirken. Das kann man gut an Al-Elektroden zeigen, die mit einer stärkeren Oxydschicht bedeckt sind. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß auch durch den Mechanismus der Dampfablösung selbst eine Strahlbildung bewirkt wird. Als Wichtigstes ergibt sich aus den angeführten Beobachtungen:

*Das Leuchten des Metaldampfes wird zum größten Teil nicht unmittelbar durch die im Metaldampf brennende Entladung hervorgerufen, sondern die Entladung erzeugt an den Elektroden Ausbrüche von Metaldampf, die mit großer Geschwindigkeit von den Elektroden fortströmen und dabei ihre Leuchtenergie aus ihrem Entstehungsgebiet mitbringen. Sie leuchten dann unabhängig von der Entladung.*

Dies gilt auch für das Auftreten der Funkenlinien. Sie leuchten ebenfalls in den Dampfwolken, unabhängig von der Entladungsbahn. Da die Ionen in der Dampfwolke rasch verschwinden, so leuchten die Funkenlinien mit beträchtlicher Intensität nur kurze Zeit nach dem einzelnen Dampfausbruch.

#### b) Die elektrischen Vorgänge im Funkenkreis \*)

##### 1. Versuchstechnik

Für die Untersuchung der elektrischen Vorgänge wurde ein Kaltkathodenstrahloszillograph der Aachener Bauart benutzt, dessen Arbeitsweise aus mehreren Veröffentlichungen bekannt ist<sup>41)</sup>. Meist wurde mit einer Strahlspannung von 30 kV gearbeitet. Für die Zeitablenkung wurde ein Funkenstreckenzeitkreis benutzt; infolge der Kondensatorentladung über einen Widerstand ist die Zeitskala in den Oszillogrammen nicht linear.

Bei den ersten Aufnahmen am Feussnerschen Funkenerzeuger traten einige charakteristische Schwierigkeiten auf. Aus Beobachtungen mit langsam bewegtem Drehspiegel war bereits bekannt, daß zwischen den Hauptfunken, die sich im Abstand von  $\frac{1}{100}$  sec folgen, ein oder mehrere äußerst schwache Nebendurchschläge auftreten können, die so aussehen wie die Erstdurchschläge auf Abb. 2 und 3. Sie sind für die Strahlung des Funkens ohne jede Bedeutung, zeigen aber, daß auch dann, wenn der Funkenkreis durch den Unter-

\*) Diese Untersuchungen wurden im Elektrotechnischen Institut I der Technischen Hochschule in Aachen durchgeführt.

brecher geöffnet ist, — der Kondensator sich also nicht entladen kann —, beträchtliche Spannungen an den Elektroden der Funkenstrecke auftreten können. Diese störenden Aufladungen kommen durch kapazitiven Nebenschluß im Gerät zustande, die Größe des Nebenschlusses wurde zu etwa 70 pF bestimmt. Zur Abhilfe wurde die Analysenfunkkenstrecke durch einen Hochohmwiderstand ( $10^5$ — $10^6 \Omega$ ) überbrückt, der die geringen Ladungsmengen, die sich langsam ansammeln, ableitet, den Abfunkvorgang aber nicht stört. Die

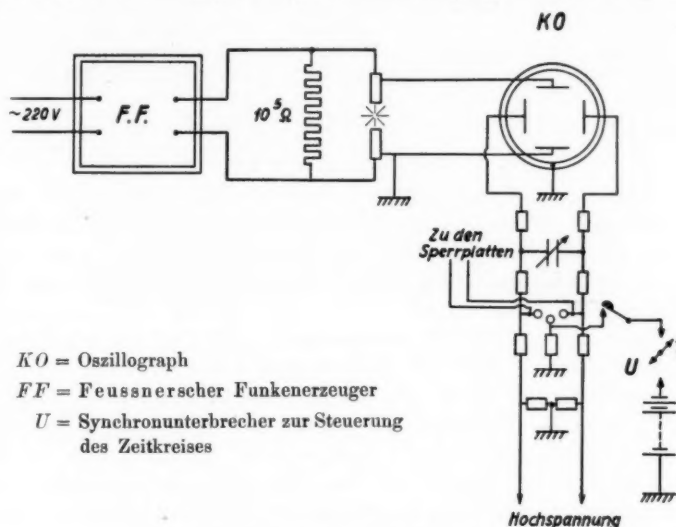


Abb. 7. Schaltbild der Meßanordnung

Nebendurchschläge verschwanden auf diese Weise vollständig; die Spannung, die vor dem Hauptdurchschlag an der Funkenstrecke herrscht, liegt fest und ist fast Null.

Damit die Aufzeichnungen nicht verzerrt werden, ist eine zum Gehäusepotential (Erde) möglichst symmetrische Spannung an den Ablenkplatten des Oszillographen erwünscht. Bei der normalen Schaltung des Feussnerschen Funkenerzeugers ist die Mitte der Hochspannungsseite des Transformators geerdet. Dadurch tritt an der Analysenfunkkenstrecke in dem Augenblick, in dem der rotierende Unterbrecher die Verbindung mit dem Kondensator herstellt, eine hohe Spannung gegen Erde auf, über die sich die aufzunehmende, relativ geringe Funkenbrennspannung überlagert. Um die dadurch bedingten Verzerrungen im Oszillogramm zu beseitigen, wurde die Erdung der Transformatormitte gelöst und eine Elektrode der Analysenfunkkenstrecke unmittelbar geerdet. Trotzdem zeigen die Oszillogramme zu Beginn noch gewisse Unschärfen (vgl. weiter unten). Die Ursache sind Ausgleichsströme, die über die Erdleitung laufen, da Teile des Funkenerzeugers im Augenblick des Durchschlags ihr Potential gegen Erde plötzlich verändern.

Da wir keine Einzelfunken, die man willkürlich einleiten kann, untersuchen wollten, sondern einzelne Funken aus einer fortlaufenden Funkenfolge,

so mußte die Ankopplung des Zeitkreises derart ausgebildet werden, daß einzelne Funken herausgegriffen werden konnten. Zu diesem Zweck wurde als Funkenstrecke für den Zeitkreis eine Dreifachfunkenstrecke verwendet, deren über einen Hochohmwiderstand geerdete Mittelelektrode durch einen besonderen rotierenden Synchronunterbrecher an Spannung gelegt werden konnte, wobei die Funkenstrecke zündete. Die Phase dieses Unterbrechers konnte gegenüber der des Unterbrechers im Funkenerzeuger verstellt werden, so daß der Beginn der Zeitablenkung gegenüber dem Funkendurchschlag an der Analysenfunkenstrecke zeitlich verschoben werden konnte. Da der Funke im Feussnergerät eine stromstarke Hochfrequenzentladung ist, war sorgfältige Abschirmung aller Oszillographenteile (Panzerkabel) erforderlich. Namentlich mußten unmittelbare Rückwirkungen auf den Zeitkreis vermieden werden, was auch vollständig gelang. Die Abb. 7 zeigt die Meßanordnung.

## 2. Der Spannungsverlauf am Funken

Die Spannungsoszillogramme (Abb. 8—12) zeigen das von anderen Funkenentladungen bekannte Verhalten. In sehr kurzen Zeiten (der Zündvorgang dauert der Größenordnung nach etwa  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  sec) ist die Spannung von mehreren tausend Volt, die stoßartig an die Funkenstrecke gelegt wird, bis auf die Lichtbogen-spannung von etwa 50 Volt abgesunken. Der weitere Verlauf ist ein Wechselstromlichtbogen hoher Frequenz mit stromunabhängiger Brennspannung\*). Abb. 8 gibt an mehreren Funken einen Überblick über den ganzen Vorgang. Der eigentliche Durchschlag zu Anfang ist im Oszillogramm nicht klar aufgezeichnet, man sieht nur die geringe konstante Spannung vor dem Durchschlag, die plötzlich abbricht. Die Zündung ist aus den oben erwähnten Gründen durch eine kurzdauernde verzerrte Schwingung wiedergegeben, der sofort die Mäanderkurve der Lichtbogenspannung folgt. Der Bogen erlischt nach 16 hochfrequenten Schwingungen, worauf die Spannung an der Funkenstrecke mit einigen Schwankungen ausläuft. Wir möchten besonders auf die außerordentliche Regelmäßigkeit des wiederholten Funkenablaufs hinweisen.

Das Grundsätzliche dieses Vorgangs ist bei allen Metallen, für alle Frequenzen und Stromstärken, die bei solchen Kondensator-entladungen vorkommen, gleich\*\*). Der eine von uns (W.) hat diesen

\*) Die im spektralanalytischen Schrifttum oft geäußerte Ansicht, daß die Amplitude der Wechselfspannung an der Funkenstrecke von anfänglich hohen Werten nach einer  $e$ -Funktion absinkt, ist also falsch.

\*\*) Bei einzelnen Metallen haben wir unter bestimmten Umständen abweichende Entladungsformen beobachtet, bei denen der Lichtbogen unvollständig oder überhaupt nicht zustande kommt. Diese andersartigen Entladungsformen sind so auffällig, daß man sie sofort bemerkt, es ist also nicht zu befürchten, daß sich bei der Funkenerzeugung für die Spektralanalyse unbemerkte Störungen im normalen Entladungsablauf einschleichen könnten. Wir werden in einer besonderen kurzen Notiz über diese Beobachtungen berichten.

Verlauf der Bogenspannung bis zu Stromstärken von mehreren tausend Ampere und Frequenzen von etwa  $10^7$  Hz verfolgen können<sup>36)</sup>.

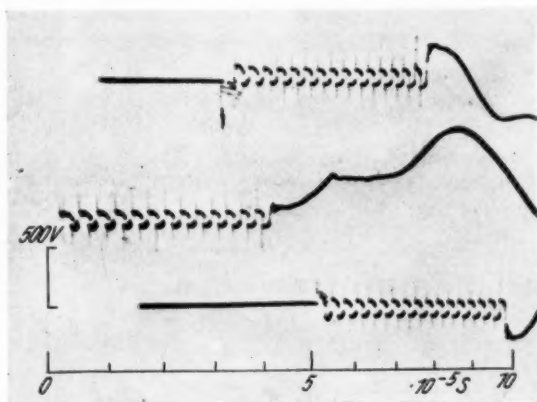


Abb. 8. Verlauf der Bogenspannung  
bei Funken zwischen Cu-Elektroden (2% Be)  
( $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{10}$  L; Elektrodenabstand 2 mm)

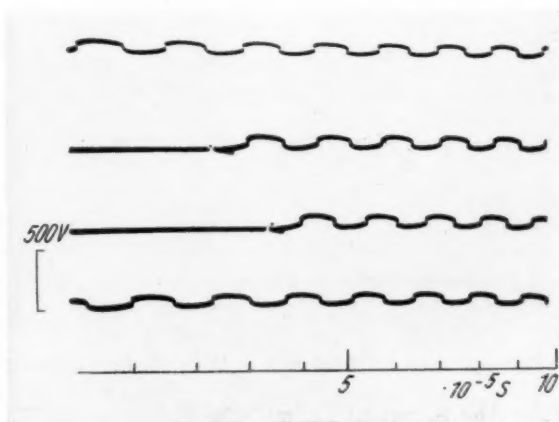


Abb. 9. Brennschpannung bei Mg-Funken ( $\frac{1}{1}$  C;  $\frac{1}{1}$  L; Abstand 2 mm)

In den Feinheiten dagegen zeigen sich manche Unterschiede. Die mittlere Höhe der Bogenspannung ist bei den einzelnen Metallen unter gleichen Bedingungen etwas verschieden, ebenso der feinere Verlauf der Spannung innerhalb einer Halbwelle. Häufig, z. B.

bei Cu, Fe, C, ist die Spannung zu Anfang jeder Halbwelle etwas höher als zum Schluß. Z. B. sinkt die Spannung in Abb. 8 von etwa 60 Volt zu Beginn der Halbwelle auf etwa 35 Volt gegen Ende.

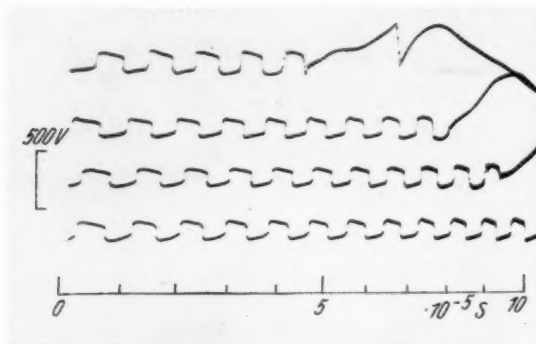


Abb. 10. Brennschpannung bei Kohlefunkten ( $\frac{1}{10}$  C;  $\frac{1}{10}$  L; Abstand 1 mm\*)

Bei den Kohlefunkten, Abb. 10, sind die Werte 70 und 47 Volt bei Mg, Abb. 9, dagegen ist die Spannung während der Halbwelle fast ganz konstant, etwa 45 Volt\*\*).

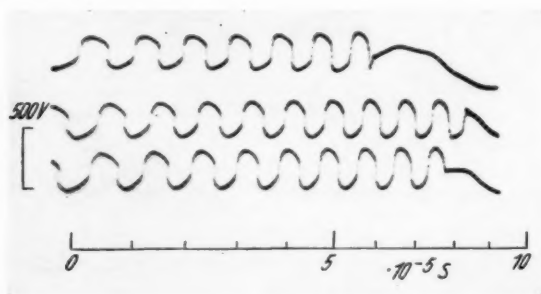


Abb. 11. Brennschpannung bei Kohlefunkten ( $\frac{1}{10}$  C;  $\frac{1}{10}$  L; Abstand 10 mm\*)

Auf der Abb. 8 tritt zu Beginn jeder Halbwelle eine Zündspitze auf, die Spannung geht für sehr kurze Zeit auf 230 Volt herauf. Diese Zündspitzen (etwa 200—400 Volt) sind bei manchen Metallen

\*) Der Zeitmaßstab der Abb. 10, 11 und 14 ist etwas zu lang, er muß um etwa 10% mehr zusammengedrängt werden.

\*\*) Vergleichende Messungen an verschiedenen Metallen bei D. Roschansky<sup>25)</sup>.

sehr ausgeprägt z. B. bei Cu, Fe, W; bei Mg sind sie selten, sie treten dann vorwiegend gegen Ende der gesamten Funkenentladung auf, bei Kohle fehlen sie fast ganz. Gelegentlich sind auch Löschespitzen am Ende einer Halbwelle zu sehen, vorwiegend bei den letzten Teilschwingungen eines Funkens (z. B. in Abb. 12).

Es ist zu vermuten, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Bogenspannung und der Verdampfbarkeit der Metalle besteht. Derselbe Zusammenhang äußert sich im Auftreten von Zündspitzen. Es wäre von großem Interesse, den Verlauf der Bogenspannung mit einem empfindlicheren Oszillographen zu untersuchen.

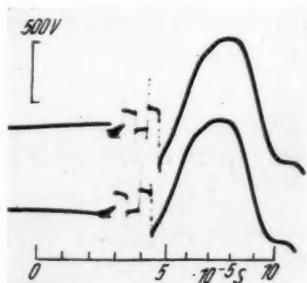


Abb. 12. Brennspannung von Funken zwischen Cu-Be-Elektroden bei Widerstandsämpfung ( $\frac{1}{10} C$ ;  $\frac{1}{10} L$ ;  $R_f = 200 \text{ Ohm}$ , Abstand 2 mm)

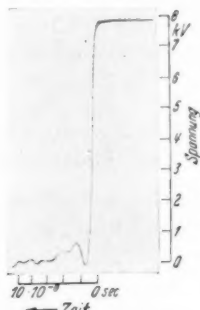


Abb. 13. Spannungsoszillogramm eines statischen Durchschlages in Luft (Druck 1500 Torr)

Wie Abb. 12 zeigt, bleibt dieser Spannungsverlauf erhalten, wenn die Schwingungen durch einen Ohmschen Widerstand im Funkenkreis stark gedämpft werden (vgl. auch Abb. 3b und 3c).

Die Höhe der Bogenspannung hängt bekanntlich nicht nur vom Elektrodenstoff, sondern auch von der Länge der Entladungsbahn ab<sup>\*)</sup>. Zu dem Spannungsabfall vor den Elektroden (Kathoden- und Anodenfall) tritt der Spannungsabfall in der Bogensäule; das zeigt Abb. 10 im Vergleich zu Abb. 11. Der Gradient der Bogensäule ergibt sich daraus zu etwa 100 Volt/cm. Bei Mg-Funken (Abb. 9) war der Gradient etwa 25 Volt/cm. Bei den Funken mit langer Entladungsbahn bleibt der Verlauf der Bogenspannung durch den stromabhängigen Spannungsanteil der Bogensäule nicht mehr

<sup>\*)</sup> Vgl. z. B. A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen Bd. 2. S. 196. Berlin. J. Springer 1932.

rechteckig; die Gestalt der Kurve nähert sich einer ungedämpften Sinuskurve.

Über den Spannungszusammenbruch zu Beginn des Funkens (Durchschlagsbeginn, Erstzündung), der auf diesen Bildern nicht zu verfolgen ist, weiß man aus anderen Untersuchungen gut Bescheid. Wenn man mit beträchtlicher Überspannung zündet — das ist bei den Funken des Feussnerschen Funkenerzeugers bei kleinen Elektrodenabständen der Fall —, so bricht die stoßartig angelegte Spannung in Zeiten von  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  sec zusammen und nach einigen  $10^{-7}$  sec ist die Lichtbogenspannung erreicht\*). Zur Vervollständigung fügen wir hier das Oszillogramm eines Durchschlags bei (Abb. 13\*\*). Die Zündspannung an der Analysenfunkerstrecke wird durch die vorhergehenden Entladungen der Funkenfolge gegenüber der statischen Zündspannung erniedrigt.

### 3. Der Stromverlauf

Zur Messung des Funkenstroms wurde der Spannungsabfall an einem induktionsfreien Widerstand von  $11,1 \Omega$ , der mit der Funken-

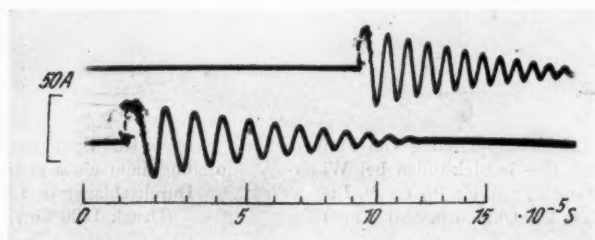


Abb. 14. Stromverlauf im Funken (Mg 2 mm Abstand;  $\frac{1}{11} C$ ;  $\frac{1}{11} L$ \*\*\*)

strecke in Reihe lag, den Ablenkplatten des Oszillographen zugeführt. Der Verlauf der Stromkurve (Abb. 14) ist erwartungsgemäß sehr einfach, im wesentlichen sind es gedämpfte Sinusschwingungen. Die Dämpfung folgt allerdings nicht einer  $e$ -Funktion; die Kurven laufen nicht langsam mit immer kleiner werdenden Schwingungen aus, sondern hören nach einer bestimmten Anzahl von Schwingungen plötzlich auf. Wenn die Dämpfung durch einen zusätzlichen Widerstand im Funkenkreis gegenüber der Dämpfung im Funken selbst merklich wird, nähert sich die Dämpfungsfunktion einer  $e$ -Funktion wie Abb. 15, eine Aufnahme mit  $\frac{1}{10} L$ , zeigt;

\*) Näheres bei W. Rogowski<sup>24)</sup>.

\*\*) Entnommen aus W. Rogowski, Ztschr. f. Phys. **100**, S. 5. 1936.

\*\*\*) Vgl. Fußnote \*) auf S. 310.

das plötzliche Abreißen bleibt. Nahe beim jeweiligen Nulldurchgang des Stroms zeigen die Stromkurven kleine Knicke, die mit der Wiedierzündung des Lichtbogens zusammenhängen. Diese Unstetigkeiten werden besonders gut an den  $dJ/dt$ -Kurven sichtbar, die durch Abgriff der Spannung an einem Teil der Selbstinduktion aufgenommen wurden (Abb. 16). Besonders bemerkenswert sind dabei die Spitzen, die bei den letzten Schwingungen eines Funkens auftreten [vgl. auch Krug<sup>15)</sup>].

Der anfängliche Scheitelwert des Funkenstroms ist eindeutig festgelegt durch die Bedingung, daß sich die gesamte Ladung, die der Kondensator zur Zeit der Funkenzündung enthält, in der durch die Frequenz des Funkenkreises bestimmten Zeit durch die Funkenstrecke bewegen muß. Bezeichnen wir die Kondensatorspannung zur Zeit des Durchschlags mit  $U_c$ , die Anfangsstromstärke mit  $J_0$ , so ist bei Vernachlässigung des Ohm'schen Widerstands im Funkenkreis:

$$(1) \quad J_0 = U_c \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

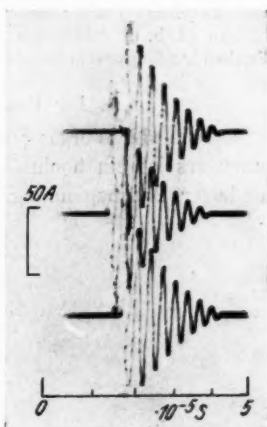


Abb. 15. Stromverlauf im Funken (Mg 2 mm Abstand;  $\frac{1}{10} C$ ;  $\frac{1}{10} L$ )

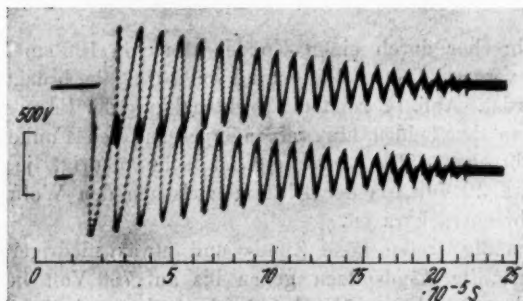


Abb. 16.  $dJ/dt$ -Kurve von Mg-Funken ( $\frac{1}{10} C$ ;  $\frac{1}{10} L$ ; Abstand 2 mm)

Die Messungen der Stromstärke aus den Oszillogrammen sind damit in Übereinstimmung.

Beim Feussnerschen Funkenerzeuger ist die Ladespannung des Kondensators  $12 \text{ kV}_{\text{eff.}} = 17 \text{ kV}$ . Bei voller Kapazität ( $\frac{1}{10} C = 3000 \text{ cm}$ ) und voller Selbst-

induktion ( $\frac{1}{2}L = 800\,000$  cm) ergibt sich  $J_a = 34,7$  Amp. Bei  $\frac{1}{2}C$  und  $\frac{1}{10}L$  ist  $J_0 = 110$  A. Schaltet man die Selbstinduktion der Spule ganz aus, so daß nur noch die Selbstinduktion der Leitungen bleibt, so wird  $J_0$  etwa 440 Amp. Der ungefähre Durchmesser der Entladungsbahn läßt sich aus den Funkenbildern (Abb. 6) entnehmen. Er ist  $< 0,5$  mm. Wir haben also in diesen Funken Anfangsstromdichten in der Größenordnung von  $10^4$ – $10^5$  Amp./cm<sup>2</sup>.

#### 4. Der Vorgang am rotierenden Unterbrecher

Auch der Vorgang am rotierenden Unterbrecher des Funkenzeugers ist ein hochfrequenter Lichtbogen mit stromunabhängiger, niedriger Brennspannung. Zur Aufnahme des Oszillogramms wurde

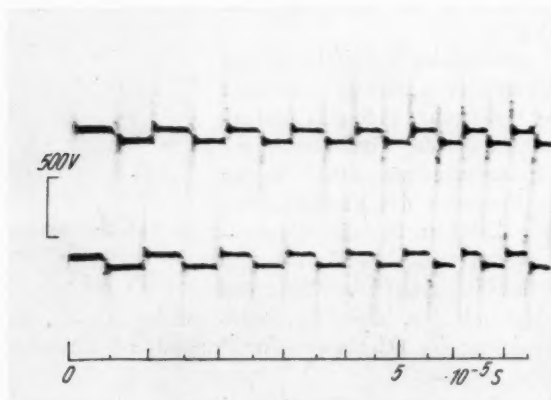


Abb. 17. Brennspannung am rotierenden Unterbrecher ( $\frac{1}{2}C$ ;  $\frac{1}{10}L$ )

der Unterbrecher durch einen Kondensator von 100 cm Kapazität mit einem vorgeschalteten Widerstand von  $10^6 \Omega$  überbrückt; ein Pol wurde geerdet. Abb. 17 zeigt die Rechteckkurve der Bogen Spannung, gemessen an den beiden hintereinandergeschalteten Funkenstrecken des Unterbrechers. Die Spannung ist sehr niedrig, je Funkenstrecke etwa 30 Volt, da der Abstand zwischen den Wolframstiften des Unterbrechers kurz ist.

Regelmäßig treten hohe Zünd- und etwas niedrigere Löschespitzen auf, die Zündspitzen gehen bis auf 700 Volt herauf, für jede einzelne der beiden Funkenstrecken also auf 350 Volt. Sie sind mehrfach und sehen deshalb etwas verwaschen aus; vor allem bei den letzten Nulldurchgängen des Funkenstroms pendelt die Spannung mehrmals hin und her, bis sich der Lichtbogen gebildet hat. Kurz vor dem Abreißen des Funkens, in den letzten zwei oder drei Halbwellen, bildet sich überhaupt keine bestimmte

Entladungsform aus, die Entladung schwankt anscheinend zwischen Bogen- und Glimmentladung hin und her. Das ist in Abb. 18 zu sehen. Das Oszillogramm wurde mit rascher Zeitablenkung aufgenommen; der obere Kurvenzug zeigt die mehrfach abreißende Entladung in den Zünd- und Löschspitzen zu Ende des Funkens, der untere die Zündvorgänge bei den letzten Halbwellen vor dem

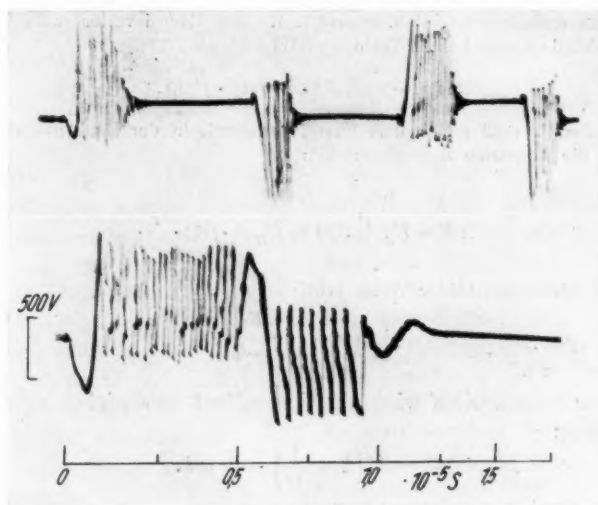


Abb. 18. Spannung am rotierenden Unterbrecher gegen Ende des Funkens ( $\frac{1}{2} C$ ;  $\frac{1}{2} L$ )

Ende des Funkens. In den Stromkurven und in den Spannungs-  
kurven der *Analysenfunkens*strecke ist von diesen Abreißvorgängen nichts zu sehen. Es ist möglich, daß die Oszillogramme (Abb. 17 und 18) nicht alle Einzelheiten unverfälscht wiedergeben. Bei diesen Aufnahmen mußte eine längere Meßleitung vom Unterbrecher zu den Ablenkplatten des Oszillographen benutzt werden, deren Eigenschwingungen die Aufzeichnungen gestört haben können. Vor allem ist deshalb die Schreischärfe unbefriedigend.

##### 5. Die Dämpfung durch den Funken

Wenn die Dämpfung der Entladeschwingungen überwiegend durch den Energieverlust in der Funkenstrecke bewirkt wird, so kann die Dämpfungsfunktion wegen der stromunabhängigen Brenns-  
pannung der Funkenstrecke keine  $e$ -Funktion sein, sie ist vielmehr linear<sup>40), 26), 1)</sup>.

Am einfachsten läßt sich das durch folgende Überlegung zeigen: Wir setzen für den Stromverlauf folgende Funktion an

$$J = J_0 \cdot f(t) \cdot \sin \omega t.$$

Die Dämpfungsfunktion  $f(t)$  ist zu bestimmen. Wir greifen zwei Zeiten

$$t = t_1 \quad \text{und} \quad t = t_1 + \frac{\tau}{2}$$

heraus, zu denen die ganze Schwingungsenergie im Magnetfeld der Selbstinduktion enthalten ist, d. h.  $\sin \omega t_1 \approx 1$ . Der Energieverlust während der dazwischenliegenden halben Periode ergibt sich als

$$\Delta E \approx -\frac{1}{2} L J_0^2 \cdot \tau \cdot f(t_1) \cdot f'(t_1).$$

Dieser Verlust muß gleich dem Energieverbrauch in der Funkenstrecke sein ( $U_B$  sei die konstante Brennspannung):

$$\Delta E = U_B \int_{t_1}^{t_1 + \frac{\tau}{2}} J dt \approx U_B J_0 \cdot f(t_1) \cdot \frac{\tau}{\pi}.$$

Durch Gleichsetzen beider Werte erhält man

$$f'(t_1) = -\frac{2}{\pi} \frac{U_B}{L J_0},$$

also konstant\*).

Der Stromverlauf wird also angenähert beschrieben durch die Gleichung:

$$(2) \quad J = J_0 \left(1 - \frac{t}{\Theta}\right) \cdot \sin \omega t.$$

$\Theta = \frac{\pi}{2} \frac{L J_0}{U_B}$  ist die *Abklingzeit* der Schwingung.

Setzt man für  $J_0$  den Wert  $J_0 = U_C \sqrt{\frac{C}{L}}$  ein und dividiert durch  $\tau$ , so erhält man für die Anzahl  $p$  der hochfrequenten Perioden:

$$(3) \quad p = \frac{\Theta}{\tau} = \frac{1}{4} \frac{U_C}{U_B}.$$

Diese Gleichung findet sich schon bei Barkhausen<sup>1)</sup>; sie sagt aus, daß die Anzahl der hochfrequenten Schwingungen bei reiner Funkendämpfung von den elektrischen Daten des Funkenkreises ganz unabhängig ist; sie ist nur durch das Verhältnis der Ladespannung  $U_C$  des Kondensators zur Brennspannung  $U_B$  des Funkens bestimmt.

\*) Das Rechnungsverfahren ist vernünftig, bei reiner Widerstandsdämpfung führt es auf die richtige  $e$ -Funktion, die Größe der Vernachlässigungen ist leicht zu überschlagen.

Die strenge Lösung besteht aus aneinandergestückelten ungedämpften Sinus-Halbwellen mit jeweils abnehmender Amplitude und gegeneinander versetzten Nullpunkten<sup>1)</sup>.

Wegen der linearen Dämpfungsfunktion bedeutet diese Gleichung, daß die Spannung am Kondensator während jeder Periode um den Betrag  $4 U_B$  absinkt; der Funke brennt während so vieler Perioden, als man  $4 U_B$  von  $U_C$  abziehen kann. Das legt sofort eine Erweiterung nahe: Der Funke *kann* nicht solange brennen, bis die Kondensatorspannung Null geworden ist, er muß abreißen, sobald die Kondensatorspannung unter die zur Wiederezündung notwendige Spannung der Zündspitzen gesunken ist. Nennen wir diese Spannung  $U_Z$ , so müssen wir die Gl. (3) in folgender Weise ergänzen:

$$(3a) \quad p = \frac{U_C - U_Z}{4 U_B}.$$

#### 6. Zusammenfassender Überblick

Die Zuordnung der elektrischen Vorgänge zu den Leuchterscheinungen in den Drehspiegelaufnahmen ist nun gegeben. Die feine Lichtlinie zu Anfang jedes Funkens entspricht dem eigentlichen Durchschlag, nur zu Beginn dieser kurzen Zeit liegt eine hohe Spannung an der Funkenstrecke. Für die Strahlung ist dieser Vorgang also ganz ohne Bedeutung\*). Die breiten Bänder von Elektrode zu Elektrode entsprechen der positiven Säule des Wechselstromlichtbogens; das erste Strommaximum folgt dem Durchschlag nach einer Viertelperiode. Die starken Dampfausbrüche aus den Elektroden haben keinen merkbaren Einfluß auf Strom und Spannung des Funkens\*\*). Ein Vergleich der Oszillogramme und Drehspiegelaufnahmen zeigt, daß alle vorhandenen Schwingungen auch auf unseren Spiegelaufnahmen zu erkennen sind. Ihre Anzahl ist bei reiner Funkendämpfung für jedes Metall von den Daten des Funkenkreises unabhängig, sie zeigt die erwartete Abhängigkeit von  $U_B$ . Die Auszählung der Aufnahmen ergibt für  $p$ -Werte zwischen 16 und 22, je nach dem Elektrodenmetall und Abstand. Beim Feussnerschen Funkenerzeuger ist  $U_C = 17000$  Volt. Setzt man für  $U_Z$  1500 Volt, für  $U_B$  (mittlere Brennspannung der drei

\*) Die Leuchtspur des Durchschlags auf den Drehspiegelaufnahmen kann sehr verschieden ausgebildet sein. Sie kann ganz fehlen, wenn der Raum zwischen den Elektroden von vorhergehenden Funken noch viele Ladungsträger enthält, dann beginnt das Drehspiegelbild sofort mit dem Bogen. Häufig sieht man den Kanal des Erstdurchschlags nur ein kurzes Stück, die Enden verlaufen verwaschen.

\*\*) Durch gleichzeitige Drehspiegel- und Oszillogrammaufnahmen desselben Funkens könnte man untersuchen, ob nicht im feineren Verlauf der Bogenspannung doch ein Zusammenhang mit den Dampfausbrüchen zu erkennen ist. Der Oszillograph müßte allerdings beträchtlich empfindlicher sein als der von uns verwendete.

hintereinandergeschalteten Funkenstrecken) 150 Volt, so würde nach Gl. (3a)  $p = 25$ . Die Größenordnung wird also durch die Gleichung befriedigend wiedergegeben. Man muß dabei berücksichtigen, daß die zusätzliche Dämpfung durch den Widerstand der Leitungen ganz vernachlässigt ist. Bei den einzelnen Funken einer Funkenfolge ist die Anzahl  $p$  fast konstant, sie kann um 1 oder 2 schwanken.

Wir überblicken noch einmal den Ablauf der Vorgänge im Funkenkreis:

Der *Durchschlag* zu Anfang jedes Funkens hat nur Bedeutung als Auslösevorgang; der eigentliche, für die Strahlung wichtige Funke ist ein Wechselstromlichtbogen<sup>\*)</sup>. Die Frequenz  $f$  dieses Vorgangs ist durch die Kapazität und Selbstinduktion des Funkenkreises festgelegt:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}}.$$

Die *Anfangsstromstärke*  $J_0$  ist bestimmt durch die Ladespannung  $U_c$  des Kondensators und die Daten des Funkenkreises gemäß der Gleichung

$$J_0 = U_c \sqrt{\frac{C}{L}} = \sqrt{\frac{2E}{L}},$$

worin  $E$  die Energie bedeutet, die der Kondensator zur Zeit des Durchschlags enthält.

Die *Dämpfung* der Schwingungen ist gegeben durch die Ohmschen Widerstände des Funkenkreises und die Lichtbogen-spannungen  $U_B$ , die sich an der oder den Funkenstrecken im Funkenkreis einstellen. Bei reiner Funkendämpfung gilt für die Anzahl der hochfrequenten Perioden die Gl. (3a)

$$p = \frac{U_c - U_z}{4 U_B}.$$

Die *Brennspannungen*  $U_B$  (Größenordnung 50 Volt) an den Funkenstrecken stellen sich allein durch den inneren Mechanismus der Bogenentladungen ein. Sie sind stromunabhängig und werden auch durch die Verdampfung des Elektrodenmetalls nicht merklich beeinflußt.

Durch die Konstanz der Brennspannungen ist auch die *Verteilung der Energie* auf die verschiedenen hintereinandergeschalteten Funkenstrecken von vornherein gegeben und nicht etwa dem Zufall überlassen. Demgegenüber ist die Weise, wie sich die *Zünd-*

<sup>\*)</sup> Hier liegt eine unmittelbare Verwandtschaft mit dem von Pfeilsticker<sup>23)</sup> angegebenen fremd gezündeten Abreißbogen vor.

spannung vor dem Durchschlag auf die einzelnen Funkenstrecken verteilt, ohne Bedeutung, sie kann durch Schaltmaßnahmen beeinflusst werden.

Es ist daher für die Gleichmäßigkeit innerhalb der Funkenfolgen unbedenklich, mehrere Funkenstrecken hintereinander zu schalten, wie es z. B. beim Feussnerschen Funkenerzeuger\*) geschieht: an jeder Funkenstrecke stellt sich durch den Mechanismus der Bogenentladung eine bestimmte Brennspannung von selbst ein.

Der Ablauf der elektrischen Vorgänge im Funkenkreis ist also vollständig festgelegt; es bleibt nun noch zu zeigen, daß beim Feussnerschen Funkenerzeuger auch die Ladespannung  $U_C$  des Kondensators für jeden Funken der Folge denselben Wert hat. Dadurch ist dann die in den Drehspiegelaufnahmen und Oszillogrammen hervortretende Gleichmäßigkeit der einzelnen Funken innerhalb der Funkenfolge erklärt.

#### IV. Die Vorgänge im Ladekreis

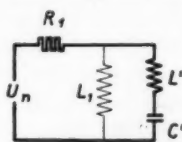
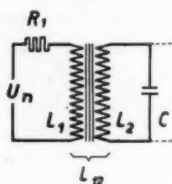
Die bisherigen Untersuchungen haben als notwendige Bedingung für die Gleichmäßigkeit von Funkenfolgen ergeben, daß die Ladespannung  $U_C$  am Kondensator im Augenblick eines jeden Durchschlags denselben Wert hat. Wir wollen daher im folgenden untersuchen, wodurch die Ladespannung bestimmt ist, und mit welchen Mitteln sich die angegebene Bedingung erfüllen läßt.

Wir denken uns zunächst die Funkenstrecke so weit geöffnet, daß keine Funken übergehen können. Dann ist der Verlauf der Spannung am Kondensator sinusförmig im Takt der Netzspannung. Nähern wir jetzt die Elektroden einander soweit, daß im Scheitel der Spannungswelle ein Durchschlag erfolgt, so ist nach etwa  $10^{-4}$  sec der Kondensator bis auf eine geringe Restspannung entladen. Diese für den Ladekreis „plötzliche“ Veränderung der Kondensatorspannung von 17000 Volt auf fast 0 Volt ruft einen Ausgleichsvorgang hervor, den wir nun untersuchen wollen.

Wir können zunächst davon absehen, daß die induktiven Widerstände des Transformators wegen der Sättigung des Eisenkerns nicht konstant sind, sondern von der Amplitude des Stroms abhängen. Unter dieser Voraussetzung können wir für das Schaltbild des Ladekreises, dessen Verhalten durch die induktive Kopplung im Transformator schwer zu übersehen ist, ein Ersatzschaltbild angeben, das dem ursprünglichen vollkommen gleichwertig ist. Abb. 19 zeigt die Schaltung des Ladekreises und die Ersatzschaltung nebeneinander.

\*) Andere Anordnungen mit hintereinander geschalteten Funkenstrecken bei H. Barrat, Engl. Pat. 320,136,28 u. S. Triché<sup>29)</sup>.

Der Zusammenhang der Schaltgrößen in beiden Bildern ist angegeben. Bezeichnen wir die gegenseitige Induktivität der Transformatorwicklungen mit  $L_{12}$ , so ist der Koeffizient  $k$  in bekannter



Weise durch die Gleichung gegeben:

$$k^2 = \frac{L_{12}^2}{L_1 L_2},$$

$u$  ist ein verallgemeinertes Übersetzungsverhältnis bestimmt durch

$$u^2 = k^2 \cdot \frac{L_1}{L_2},$$

Abb. 19. Der Ladekreis des Funkenerzeugers und sein Ersatzschaltbild.

$$L' = L_1 \frac{1 - k^2}{u^2}; \quad C' = C \cdot u^2.$$

$1 - k^2$  nennt man die Streuung des Transformators; die Größe

$$L' = L_2 \frac{1 - k^2}{u^2}$$

ist seine *Streuinduktivität*. In der Ersatzschaltung ist also an die Stelle der Hochspannungsseite des Ladekreises die Reihenschaltung der Streuinduktion mit der Ersatzkapazität

$$C' = C u^2$$

getreten.

Die primäre Selbstinduktion  $L_1$  des Transformators hat für den Vorgang, den wir untersuchen wollen, keine wesentliche Bedeutung, sie verschiebt nur die Eigenfrequenz des Gebildes um einen kleinen Betrag zu tieferen Werten. Wir können sie uns beliebig groß denken und im Ersatzschaltbild ganz fortlassen. Übriggeblieben ist nun ein einfacher Schwingungskreis aus Kapazität, Selbstinduktion und Widerstand dem die Wechselspannung des Netzes  $U_n$  aufgeprägt ist (in Abb. 19 stark gezeichnet). Die Differentialgleichung dieses Gebildes ist inhomogen; ihre Lösung besteht aus zwei Teilen, dem stationären Zustand und dem Ausgleichsvorgang, der mit der Eigenfrequenz des Schwingungskreises vor sich geht. Für den Strom  $J$  und die Spannung  $U$  am Kondensator schreiben wir also:

$$\begin{aligned} J &= J_{st.} + J_a \\ U &= U_{st.} + U_a. \end{aligned}$$

Wir wählen den Anfang der Zeit so, daß die Entladung des Kondensators durch den Funken zur Zeit  $t = 0$  erfolgt; die Anfangsbedingungen, die den Ausgleichsvorgang bestimmen, lauten dann

$$\begin{aligned} J(-0) &= J(+0) \text{ und} \\ U(0) &= 0^*). \end{aligned}$$

\*) Von der Restspannung sehen wir ab.

Die Amplitude der Ausgleichsspannung am Kondensator ist also dem Betrage nach so groß, wie die Spannung am Kondensator vor dem Durchschlag; der Ausgleichsstrom  $J_a$  beginnt mit dem Wert Null, wenn vor dem Durchschlag der stationäre Zustand herrschte\*). Abb. 20a zeigt den berechneten Verlauf der Spannung am Kondensator bei ungedämpftem Ladekreis ( $R_1 = 0$ ), Abb. 20b und c den Verlauf von

\*) Die formelmäßige Durchrechnung des Ausgleichsvorgangs ergibt folgendes:

Wir wollen annehmen, daß vor dem Durchschlag der stationäre Zustand vorhanden war; der Durchschlag erfolge zur Zeit  $t = 0$ , die Dämpfung der Schwingungen sei so, daß der Ausgleichsvorgang periodisch verläuft und  $\varphi$  sei eine Phasenkonstante, durch die wir den Augenblick des Durchschlags gegenüber dem Verlauf der Netzspannung  $U_n$  beliebig verlegen können.

$$U_n = -U_{n0} \cos(\omega_n t + \varphi); \quad \omega_n = \text{Kreisfrequenz des Netzes}$$

$$\omega^* = \frac{1}{\sqrt{L'C'}}; \quad \omega = \sqrt{\frac{1}{L'C'} - \frac{R_1^2}{4L'^2}}; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{R_1}{2\omega L'}.$$

Die stationäre Stromamplitude sei  $J_{st.0}$

$$J_{st.0} = \frac{U_{n0}}{\sqrt{R_1^2 + \left(\omega_n L' - \frac{1}{\omega_n C'}\right)^2}}; \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\omega_n L' - \frac{1}{\omega_n C'}}{R_1}.$$

Mit diesen Ausdrücken ergibt sich für den Strom im Ersatzladekreis

$$(4) \quad J = J_{st.0} \left[ \cos(\omega_n t + \varphi - \delta) + \frac{\omega^*}{\omega_n} \frac{\sin(\varphi - \delta)}{\cos \alpha} e^{-\frac{R_1}{2L'} t} \sin \omega t \right]$$

und für die Spannung am Kondensator  $C'$

$$(5) \quad U = -\frac{J_{st.0}}{\omega_n C'} \left[ \sin(\omega_n t + \varphi - \delta) - \frac{\sin(\varphi - \delta)}{\cos \alpha} e^{-\frac{R_1}{2L'} t} \cos(\omega t - \alpha) \right].$$

Das erste Glied in den Klammern gibt den stationären Vorgang  $J_{st.}$  bzw.  $U_{st.}$ , das zweite den Ausgleichsvorgang wieder. Bemerkenswert ist, daß die Amplitude des Ausgleichsstroms um so größer gegenüber der des stationären Stroms ist, je höher die Eigenfrequenz  $\omega^*$  des Ladekreises gegenüber der Netzfrequenz  $\omega_n$  ist.

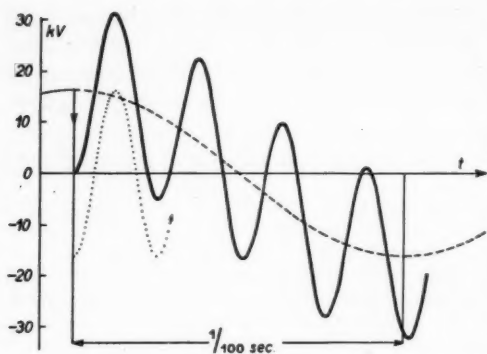
Den Durchschlag im Maximum der Kondensatorspannung erhält man, wenn man  $\varphi - \delta = \frac{\pi}{2}$  setzt.

Auch der Fall, daß vor dem Durchschlag nicht der stationäre Vorgang herrschte, ist leicht zu übersehen. Dann tritt an die Stelle von  $\cos \alpha$  in den obigen Formeln (4) und (5) der Ausdruck  $\sin(\alpha - \beta)$ , worin  $\beta$  bestimmt ist durch

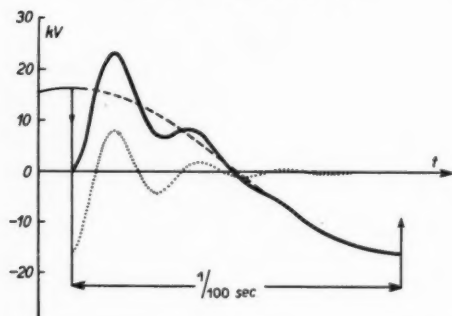
$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \alpha - \frac{J_a^*}{J_A}.$$

Darin ist  $J_a^*$  die Amplitude des normalen Ausgleichsvorgangs, der vom stationären Zustand ausgeht,  $J_A = J(t=0) - J_{st.}(t=0)$ .

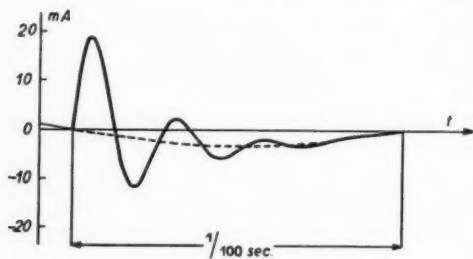
An die Stelle von  $\sin \omega t$  in Gl. (4) tritt  $\cos(\omega t + \beta)$ , an die Stelle von  $\cos(\omega t - \alpha)$  in Gl. (5) tritt  $-\sin(\omega t - \alpha + \beta)$ .



a) Spannung am Kondensator  
ohne Dämpfung ( $R_1 = 0$ )



b) Spannung bei Dämpfung durch  $R_1 = 100 \Omega$



c) Strom durch den Kondensator  
bei Dämpfung durch  $R_1 = 100 \Omega$

Abb. 20. Berechneter Verlauf der Ausgleichsvorgänge im Ladekreis des Feussnerschen Funkenerzeugers für  $C = 600 \text{ cm}$

Spannung und Strom bei Dämpfung durch einen Widerstand von  $100 \Omega$ . Die Verhältnisse entsprechen denen beim Feussnerschen Funkenerzeuger mit  $600 \text{ cm}$  Kapazität\*). Die gestrichelte Kurve gibt die Spannung im stationären Zustand, die punktierte den Ausgleichsvorgang, die ausgezogene die Überlagerung beider. Es ist angenommen, daß der Durchschlag im Spannungsmaximum des stationären Vorgangs erfolgt. Die Spannung am Kondensator steigt also nach dem Erlöschen des Funkens sehr rasch wieder an. Wenn der Ausgleichsvorgang nicht gedämpft ist, wird die Spannung nach einer Halbwelle der Eigenschwingung fast doppelt so groß, wie sie zu Beginn des Durchschlags war; nach  $1/100 \text{ sec}$ , wenn der rotierende Unterbrecher

\*) Die Dämpfung im Gerät entspricht etwa  $100 \Omega$ , da zu dem Vorschaltwiderstand  $R_1$  von  $75 \Omega$  noch die inneren Verlustwiderstände hinzukommen.

den Funkenkreis für den nächsten Durchschlag schließt, wird die Spannung am Kondensator im allgemeinen nicht denselben Wert haben wie beim vorhergehenden Funken, die neue Ladespannung kann vielmehr je nach der Eigenfrequenz des Ladekreises und den vorausgehenden Ausgleichsvorgängen beliebige Werte annehmen. Eine gleichmäßige Funkenfolge ist bei ungedämpftem Ladekreis nicht zu erwarten.

Es ergibt sich also die Forderung, die Ausgleichsvorgänge so stark zu dämpfen, daß sie nach spätestens  $\frac{1}{100}$  sec, wenn der nächste Überschlag erfolgt, abgeklungen sind, so daß dann wieder die Spannung am Kondensator liegt, die dem stationären Zustand entspricht. Diese Dämpfung übernimmt der Vorschaltwiderstand  $R$ , vor dem Transformatoreingang, der also nicht etwa die Aufgabe hat, bei einem Kurzschluß strombegrenzend zu wirken. Dieser Widerstand ist vielmehr ein notwendiger Bestandteil des Funkenerzeugers. Er kann also nicht durch eine Drossel oder durch die Streuinduktion des Transformators, die beide ganz anders wirken, ersetzt werden.

Die Forderung nach ausreichender Dämpfung des Ausgleichsvorgangs enthält versteckt eine Bedingung für die Eigenfrequenz des Ladekreises. Bekanntlich ist die kürzeste Zeit, in der man einen solchen Ausgleichsvorgang auf einen vorgegebenen Bruchteil der Anfangsamplitude abdämpfen kann, durch die Schwingungsdauer  $\tau^*$  des ungedämpften Kreises bestimmt; eine Dämpfung auf 1 % der Anfangsamplitude kann frühestens nach der Zeit  $0,733 \cdot \tau^*$  erreicht sein. Da der Ausgleichsvorgang in einer halben Periode der Netzfrequenz abgeklungen sein soll, muß also die Eigenfrequenz des Ladekreises ein Mehrfaches der Netzfrequenz sein. Es wäre verfehlt, wollte man den Ladekreis eines *gesteuerten* Funkenerzeugers auf die Netzfrequenz abstimmen.

Der Forderung rascher Dämpfung steht eine zweite gegenüber, diejenige nach langsamer Spannungswiederkehr. Wenn nämlich die Eigenfrequenz des Ladekreises hoch ist, z. B. bei Verwendung eines starrgekoppelten Transformators mit dementsprechend kleiner Streuinduktion, so steigt, wie Abb. 20 lehrt, die Spannung am Kondensator kurz nach dem Durchschlag wieder zu hohen Werten an. Während dieser kurzen Zeit hat der Unterbrecher den Stromweg im Funkenkreis nur wenig geöffnet, infolgedessen kann es noch einmal zu einem Funken kommen. Dasselbe tritt ein, wenn bei niedrigerer Eigenfrequenz der Dämpfungswiderstand fehlt, auch in diesem Fall kann die Spannung nach dem Durchbruch zu rasch ansteigen. Der Oszillograph zeigt während solcher *Nachfunken* mehrere Halbwellen der Lichtbogenspannung; auch im Drehspiegel

ist die Erscheinung zu beobachten, wie Abb. 21 zeigt. Der Nachfunke kommt etwa  $10^{-4}$  sec nach dem Hauptfunken. Am rotierenden Unterbrecher treten längere, knatternde Funken auf, da sich die Unterbrecherstifte beim Übergang der Nachfunken schon voneinander entfernt haben.

Man darf also bei einem gesteuerten Funkenerzeuger keinen starigekoppelten Transformator verwenden. Außer dem Widerstand

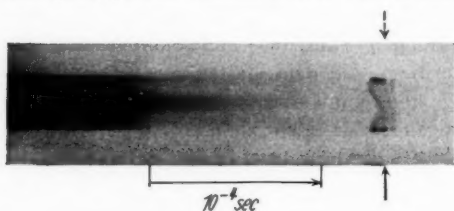


Abb. 21. Nachfunken  
bei zu rascher Spannungswiederkehr

zur Dämpfung ist eine gewisse Streuung des Transformators notwendig, diese Streuung darf aber andererseits nicht zu groß sein, damit die Eigenfrequenz des Ladekreises noch ein Mehrfaches der Netzfrequenz bleibt, so daß eine rasche Dämpfung der Ausgleichsvorgänge möglich ist. Die im Einzelfall günstigste Größe der

Streuung hängt von der Kapazität des Kondensators im Ladekreis ab. Der Dämpfungswiderstand vor dem Transformator bringt nebenbei noch den Vorteil, daß die hohen Spannungsspitzen nach dem Durchschlag herabgedrückt werden, so daß die Kondensatoren nicht unnötig beansprucht werden.

Zur Veranschaulichung wollen wir nun einige Zahlen für den von uns benutzten Funkenerzeuger für 220 Volt Wechselspannung angeben:

Die Streuung war  $1 - k^2 = 0,12$ ,

die Übersetzung  $u^2 = k^2 \cdot \frac{L_2}{L_1} = 2640$

die primäre Selbstinduktion  $L_1 = 0,68$  H

die Streuinduktion  $L' = 0,093$  H

die übertragene Kapazität

bei  $\frac{1}{10} C = 3000$  cm  $C' = 8,8 \mu\text{F}$ ,

bei  $\frac{1}{50} C = 600$  cm  $C' = 1,76 \mu\text{F}$ .

Die Eigenfrequenz des Ladekreises mit  $\frac{1}{10} C$  ist ohne Dämpfung 176 Hz (mit  $\frac{1}{50} C$ , 393 Hz), durch Dämpfung mit  $75 \Omega$  geht sie auf 164 Hz herunter, berücksichtigt man auch noch die primäre Selbstinduktion, so ist die Eigenfrequenz 157 Hz. Die Dämpfungskonstante  $\frac{R_1}{2L'}$  ist  $405 \text{ sec}^{-1}$ . Die Dämpfung ist in Wirklichkeit wegen der übrigen Energieverluste im Transformator etwas größer\*).

\*) Das ist auch der Grund, weshalb ein Funkenerzeuger auch ohne Vorwiderstand noch brauchbar arbeiten kann, es stellt sich ein einigermaßen ausgeglichener Zustand ein, allerdings mit Nachfunken, Spannungsspitzen usw.

Die Kurven in Abb. 22 und 23 zeigen den Verlauf der Ausgleichsvorgänge in dem technischen Gerät. Sie wurden mit einem Schleifenszillographen\*) aufgenommen.

Besonders schön sind die Ausgleichsvorgänge wegen des hohen Wertes von  $w^*/w_n$  in den Stromkurven b und c der Abb. 22 zu erkennen. Die Zacken in der Kurve Abb. 22c rühren von den im Abschnitt III b 1 besprochenen Nebendurchschlägen her, sie wurden absichtlich nicht durch den Ableitwiderstand beseitigt.

Die Abb. 23 zeigt die Stromkurve des stationären Zustands (23c) und die von den Ausgleichsvorgängen überlagerte (23b) untereinander. Hier sieht man die Verzerrung der stationären Stromkurve

\*) Für die Überlassung der Oszillographenschleife möchten wir Herrn Dr. Harries (Schott & Gen., Jena) herzlich danken. Die Drehzahl der Registriertrommel war nicht synchronisiert, daher ist der Zeitmaßstab der einzelnen Aufnahmen etwas verschieden.

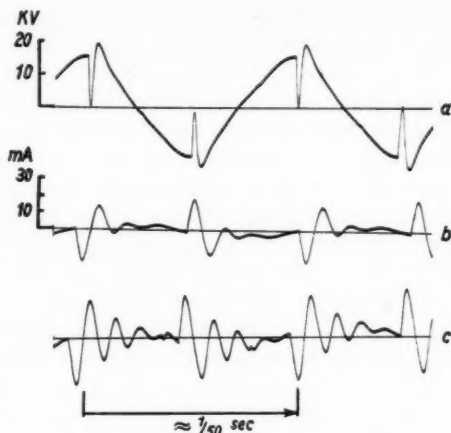


Abb. 22. Ausgleichsvorgänge im Ladekreis des Funkenerzeugers bei  $\frac{1}{5} C$  (600 cm).

- a) Ladespannung  
b) Ladestrom  
c) Ladestrom schwach gedämpft ohne äußeren Vorwiderstand
- } gedämpft  $R_1 = 75 \Omega$

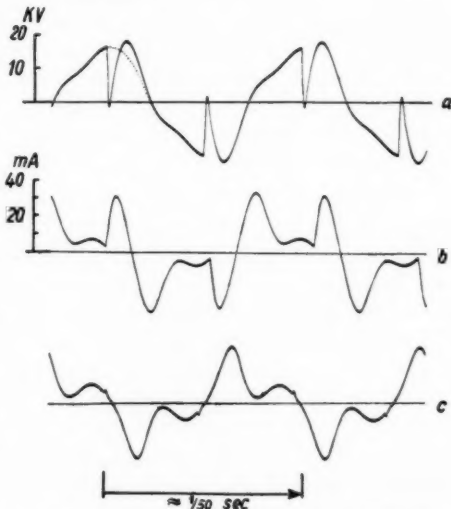


Abb. 23. Ausgleichsvorgänge im Ladekreis des Funkenerzeugers bei  $\frac{1}{1} C$  (3000 cm), gedämpft.

- a) Ladespannung  
b) Ladestrom  
c) stationärer Ladestrom ohne Funkenübergänge

gegenüber der Sinusform, die durch die Nichtlinearität der Transformatorinduktion hervorgerufen wird (Eisensättigung); durch den Resonanzwiderstand des Ladekreises, der fast genau auf die dritte Oberwelle abgestimmt ist, wird diese besonders herausgesiebt. Ein solches Bild kann je nach den Eigenschaften des verwendeten Transformators ganz verschieden aussehen; an unseren früheren Überlegungen ändert das nichts, es kommt nur darauf an, daß sich bis zum nächsten Durchschlag der stationäre Zustand wieder eingestellt hat; welche Abweichungen von der Sinusform bei Strom und Spannung im stationären Zustand vorkommen, ist gleichgültig. Die Zacken in der Stromkurve Abb. 23 c sind durch kleine Entladungen an dem bei der Aufnahme mitumlaufenden rotierenden Unterbrecher hervorgerufen, sie bezeichnen die Stellen der Stromkurve, an denen sonst der Überschlag erfolgt.

Die Spannungskurven Abb. 22 a und 23 a lassen den Rest der Spannungsspitze erkennen, der nach dem Durchschlag trotz der Dämpfung noch verbleibt; der durch Funken nicht gestörte Verlauf ist in 23 a punktiert gezeichnet\*).

Aus den Ergebnissen der beiden letzten Abschnitte (III und IV) ziehen wir folgenden Schluß:

*Die von Feussner angegebene gesteuerte Entladung stellt bei richtiger Dämpfung und Eigenfrequenz des Ladekreises eine vollständige Lösung für die Aufgabe dar, den Ablauf der elektrischen Vorgänge bei der Erzeugung von Funkenfolgen konstant zu halten und durch wenige Angaben über die Schaltgrößen des Funkenkreises und die Ladespannung des Kondensators festzulegen.*

#### V. Die ungesteuerten Funkenerzeuger

Wir sind nun in der Lage, auch die Arbeitsweise der gewöhnlichen Funkenerzeuger übersehen zu können. Bei diesen Geräten fehlt der Unterbrecher, der den Funkenkreis während der Ladepause vom Ladekreis trennt; die Analysenfunkerstrecke kann also immer dann zünden, wenn die Ladespannung am Kondensator die jeweilige Zündspannung erreicht. Nachdem sich der Kondensator über den Funkenkreis entladen hat, setzt im Ladekreis der Ausgleichsvorgang ein, die Spannung am Kondensator steigt wieder an. Da der Funkenkreis während dieses Vorgangs nicht vom Ladekreis getrennt wird, kommt es zu einem Wettlauf zwischen der wiederkehrenden Spannung und der wiederkehrenden elektrischen Festigkeit der

\*) Die Spannungskurven sind durch die zusätzliche Leistungsaufnahme des Oszillographen etwas verzerrt; soweit wie möglich wurde das bei der Schaltung für die Aufnahme ausgleichend berücksichtigt, die Dämpfung ist wohl noch etwas zu stark.

Funkenstrecke, dessen Ausgang entscheidend ist für die Entladungsform, die sich einstellt. Solche Vorgänge sind in der Gasentladungsphysik als Rückzündungen bekannt<sup>35)</sup>.

Keht die elektrische Festigkeit der Funkenstrecke eher wieder als die Spannung, so kann der Ausgleichsvorgang ungestört verlaufen, bis die statische Durchbruchsspannung an der Funkenstrecke von neuem erreicht ist. Dann zündet wieder ein Funke; der erste Ausgleichsvorgang reißt ab; nach dem Durchbruch beginnt ein neuer. Dieses Spiel kann sich mehrmals während einer Halbwelle wiederholen, je nach der Höhe der vom Transformator gelieferten Ladesspannung und der Durchschlagsspannung an der Funkenstrecke. Wir haben also bei dieser Arbeitsweise während einer Halbwelle der Netzspannung einen oder mehrere einzelne Funken, eine *Funkengruppe*\*). Die Zündspannung der letzten Funken einer Gruppe ist meist etwas niedriger als die der ersten.

Eine Funkengruppe ist also mit *Kippschwingungen* verbunden. Die zeitliche Folge innerhalb der Gruppe ist gegeben durch die Durchbruchsspannung und den Verlauf des Ausgleichsvorgangs im Ladekreis. Der Spannungsverlauf bei dieser Entladungsform ist aus der Abb. 24 a zu ersehen, hier besteht jede Gruppe aus drei oder vier einzelnen Funken\*\*). Auch in den unteren Halbwellen von Abb. 24 b treten reine Funkengruppen auf; wie man deutlich sieht, hatte der Ladekreis dabei eine höhere Eigenfrequenz als bei a. Die hochfrequenten Vorgänge im Funkenkreis laufen bei den einzelnen Funken einer Gruppe so ab, wie in Abschnitt III beschrieben wurde. Eine ganz andere Entladungsform tritt auf, wenn die Spannung rascher wiederkommt als die Durchschlagsfestigkeit der Funkenstrecke. Wenn der eigentliche Funke der Kondensatorentladung vorüber ist, erlischt die Entladung nicht, es stellt sich eine neue Form ein, bei der die Energie unmittelbar vom Transformator her über die Funkenstrecke fließt, also nicht erst im Kondensator aufgespeichert wird. Diese Entladung erlischt erst am Ende der Halbwelle. Ob diese Entladungsform ein Lichtbogen oder eine Glimmentladung ist, hängt von der Stromstärke ab, die der Transformator zu liefern vermag. Meist werden für Funkenerzeuger solche Anordnungen verwendet, bei denen sich die Glimmentladung ausbildet\*\*\*). Die

\*) Im älteren Schrifttum auch als „Lichtbogenschwingungen dritter Art“ bezeichnet (vgl. z. B. K. W. Wagner, „Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger“, Leipzig 1910).

\*\*) Vgl. auch das bekannte Oszillogramm in der Arbeit von Negresco<sup>23)</sup>.

\*\*\*) Die Bezeichnung „Hochspannungslichtbogen“, die sich in der spektralanalytischen Literatur für diese Entladungsform eingebürgert hat, ist also entladungsphysikalisch keineswegs zutreffend.

Verdampfung der Elektroden ist dabei verständlicherweise sehr gering und rührt fast allein von der Kondensatorentladung zu Anfang jeder Halbperiode her, die Entladung frißt sich gern an einer Stelle der Elektroden fest. Abb. 24 e zeigt den Spannungsverlauf bei dieser Glimmform; die Brennspannung der Glimmentladung ist dabei etwa 600 Volt. Zwischen den beiden besprochenen Entladungsarten, die Grenzfälle darstellen, gibt es alle möglichen Übergänge, von denen Abb. 24 b bis d einige zeigen.

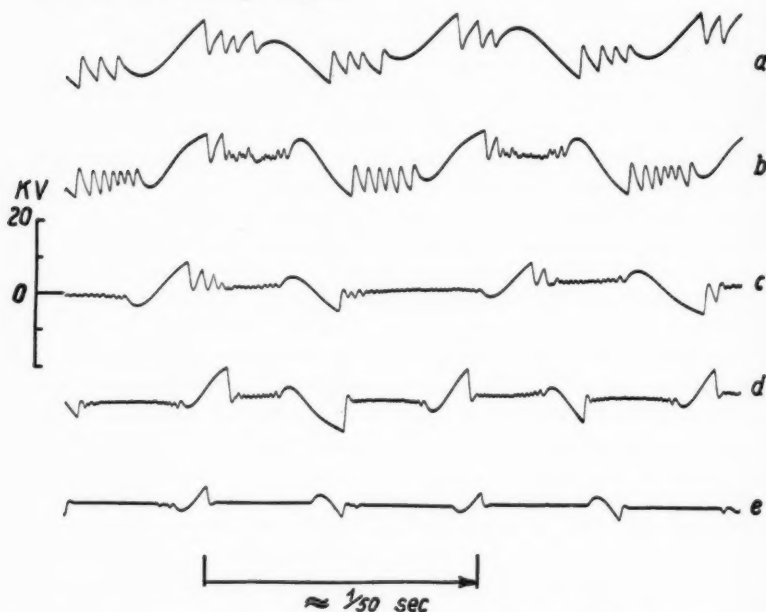


Abb. 24. Verlauf der Ladespannung bei ungesteuerten Funkenerzeugern.

a) reine Funkengruppen      c) Funken mit Nachglimmen  
b—d) Zwischenformen

Die Entladungsform der Funkengruppen Abb. 24 a erhalten wir bei relativ langsamer Spannungswiederkehr, also bei niedriger Eigenfrequenz des Ladekreises, wenn die Reste vorhergehender Funken rasch aus der Entladungsbahn entfernt werden (kurze Entionisierungszeiten), also bei großem Elektrodenabstand, schwer verdampfendem Elektrodenmaterial, geringer Selbstinduktion im Funkenkreis, beim Durchblasen von Luft durch die Funkenstrecke usw. Die Entladungsform mit nachbrennender Glimmentladung erhalten wir umgekehrt bei hoher Eigenfrequenz des Ladekreises (z. B. bei starrgekoppeltem

Transformator) und bei solchen Bedingungen an der Funkenstrecke, bei denen möglichst viele Ladungsträger von vorübergehenden Entladungen im Raum zwischen den Elektroden zurückbleiben, außerdem spielen Art und Beschaffenheit des Elektrodenwerkstoffs eine Rolle. Die Verhältnisse an den Elektroden können sich unter

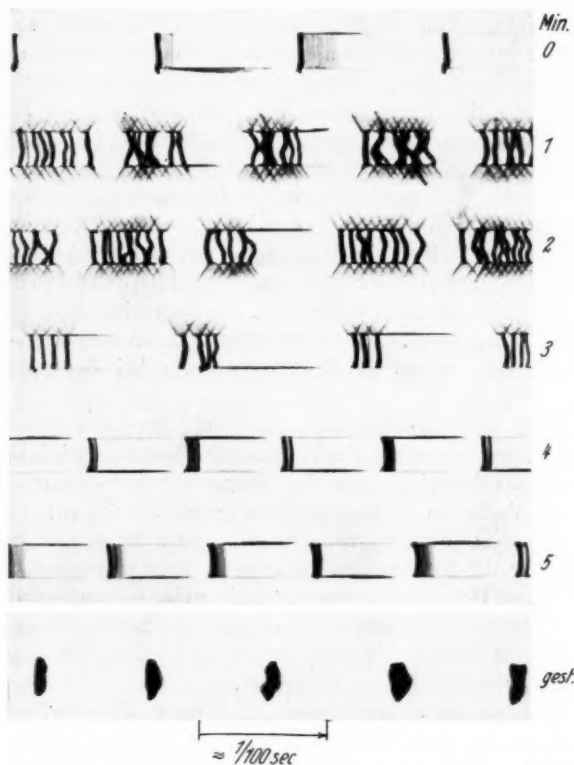


Abb. 25. Zeitliche Veränderung der Entladungsform bei ungesteuerten Funken zwischen Kupferelektroden (2% Be) (letzte Reihe: gesteuerte Funken)

dem Einfluß der Entladungen mit der Zeit ändern, so daß die Entladungsformen während des Abfunkens wechseln können. Dieses Umschlagen der Entladungsformen ist stark von Zufälligkeiten abhängig.

Diese verschiedenen Entladungsformen sind an Drehspiegelbildern mit geringer zeitlicher Auflösung gut zu unterscheiden. Scheibe und Schöntag<sup>28)</sup> u. a. haben daher den langsam bewegten Dreh-

spiegel benutzt, um die Entladungsform zu überwachen. Abb. 25, eine Drehspiegelaufnahme von ungesteuerten Funken zwischen Cu-Be-Elektroden, zeigt, wie die Entladung von der Form der Funkengruppen zu der des Nachglimmens übergeht, ohne daß eine Änderung der äußeren elektrischen Bedingungen eingetreten wäre. Zu Anfang haben wir Funken mit Nachglimmen, das an den leuchtenden Lichtstreifen der Kathode (negatives Glimmlicht) zu erkennen ist. Nach etwa 1 Min. haben sich reine Funkengruppen ausgebildet, die Elektroden haben sich mit einer Lichthaut überzogen, die ihre Umrisse deutlich hervortreten läßt. Nach etwa 3—4 Min. erfolgt immer häufigeres Umschlagen in die Entladungsform des Nachglimmens, das die beiden vorletzten Reihen von Abb. 25 zeigen. Nach ein bis drei anfänglichen Kondensatorentladungen sieht man nur noch den Lichtstreifen, der von der jeweiligen Kathode herrührt. In der ersten Reihe tritt ein Funke mit vielen schwachen Durchbrüchen auf, entsprechend den Spannungskurven c und d in der Abb. 24. Zum Vergleich wurde in der Abb. 25 noch eine Reihe gesteuerter Funken hinzugefügt. Die elektrischen Daten des Lade- und des Funkenkreises waren dabei dieselben wie bei den ungesteuerten Funken.

Wenn auch die Entladungsform nicht nur durch die elektrischen Daten des ungesteuerten Funkenerzeugers bestimmt wird, so erscheint es doch zweckmäßig, diese Funkenerzeuger zur besseren Übersicht über ihr Verhalten in zwei große Klassen einzuteilen:

Klasse I: Funkenerzeuger mit relativ langsamer Spannungswiederkehr (Entladungsform vorwiegend Funkengruppen),

Klasse II: Funkenerzeuger mit relativ rascher Spannungswiederkehr (Entladungsform vorwiegend mit Nachglimmen).

Für die Zwecke der quantitativen Spektralanalyse sind wohl nur Geräte der ersten Klasse brauchbar.

Nachdem wir erkannt haben, daß die Entladungsform, die sich bei einem ungesteuerten Funkenerzeuger einstellt, das Ergebnis des Wettlaufs zwischen der wiederkehrenden Spannung und der wiederkehrenden Durchschlagsfestigkeit ist, können wir den Grund angeben, weshalb alle früheren Versuche scheitern mußten, die Entladungsart durch genaue Angaben über die elektrischen Daten des Funkenkreises, die sekundäre Transformatorspannung sowie Abstand und Form der Elektroden festzulegen: Fast immer fehlt die entscheidende Angabe über die Streuung des Transformators, meist auch über seine Dämpfung, wodurch der Verlauf der Ausgleichsvorgänge im Ladekreis unbestimmt bleibt. Unter diesen Umständen war die von Gerlach<sup>19)</sup> eingeführte optische Überwachung der Entladungsbedingungen mit

Hilfe des Fixierungspaares die einzige Möglichkeit, etwas über die Entladungsbedingungen auszusagen.

Nur beim Resonanzfunkenerzeuger, der von Scheibe und Schöntag benutzt worden ist, erfahren wir etwas über die Ausgleichsvorgänge im Ladekreis; bei ihm ist ja die Eigenfrequenz des Ladekreises gleich der Netzfrequenz\*).

#### VI. Der Resonanzfunkenerzeuger

Wir überlegen zunächst, wie der Ausgleichsvorgang im Ladekreis eines Resonanzfunkenerzeugers abläuft, wenn der Ladekreis ungedämpft ist und der Durchschlag im Spannungsmaximum erfolgt. Wir haben also in Abb. 20 a die Kurve der Eigenschwingung so weit auseinanderzuziehen, daß ihre Schwingungsdauer gleich der des Netzes wird. Man sieht sofort, daß der stationäre Zustand und der Ausgleichsvorgang sich dauernd aufheben, d. h. bei einem ungedämpften Resonanzfunkenerzeuger kommt die Spannung nach einem einzigen Durchschlag im Spannungsmaximum überhaupt nicht wieder, das Gerät bleibt tot. Dasselbe gilt für den Strom.

In der Wirklichkeit gibt es keine vollständig ungedämpften Systeme; auch wenn äußere Widerstände fehlen, sorgen die inneren Verluste für ein langsames Abklingen des Ausgleichsvorganges, Strom und Spannung kommen langsam im Laufe mehrerer Perioden wieder. Das zeigen die beiden oberen Stromkurven der Abb. 26. Bei beiden erfolgte der Durchschlag annähernd im Spannungsmaximum; bei der ersten war der Elektrodenabstand kürzer und dementsprechend Spannung und Strom niedriger als bei der zweiten. Ist die Durchschlagsspannung an der Funkenstrecke niedriger als der Höchstwert der Ladespannung, so verschwinden Spannung und Strom nach dem Durchschlag nicht, infolgedessen können die nächsten Überschläge rascher folgen, wie die unterste Stromkurve in Abb. 26 zeigt\*\*).

Die Eigenschaften des schwach gedämpften Resonanzfunkenerzeugers sind seit langem bekannt; diese Schaltung wurde früher für die Funkentelegraphie benutzt; eine theoretische Untersuchung hat Seibt<sup>31)</sup> gegeben.

Der Resonanzfunkenerzeuger, den Scheibe und Schöntag<sup>29)</sup> u. a. für die Spektralanalyse benutzt haben, ist im Gegensatz dazu stark

\*) Von Gleichspannungsfunkenerzeugern, die mit Kippschaltungen arbeiten<sup>30)</sup>, wollen wir hier absehen.

\*\*) Beim schwach gedämpften Resonanztransformator braucht man nur geringe Eingangsspannungen am Transformator. Für das erste Oszillogramm in Abb. 26 war die Durchbruchspannung 8,1 kV, die Primärspannung nur 9,5 V<sub>eff.</sub>; für das zweite 19,5 kV und 22,5 V<sub>eff.</sub>

gedämpft\*). Die Ausgleichsvorgänge klingen so rasch ab, daß in einer Halbperiode mehrere Funken auftreten können <sup>2b)</sup> \*\*). Durch die starke Dämpfung der Ausgleichsvorgänge wird aber auf die besonderen Wirkungen der Resonanz verzichtet: der stark gedämpfte Resonanzfunkenerzeuger gehört zur Klasse I der Funkenerzeuger (mit relativ langsamer Spannungswiederkehr). Die Tatsache, daß die

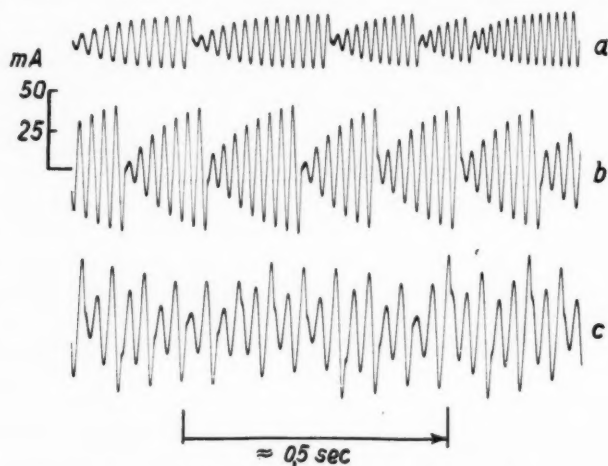


Abb. 26. Ladestrom beim schwach gedämpften Resonanzfunkenerzeuger

- a) } Durchschlag beim Spannungshöchstwert, Elektrodenabstand  $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mm} \\ 6 \text{ mm} \end{array} \right.$   
 b) }  
 c) Durchschlag unterhalb des Spannungshöchstwerts, Elektrodenabstand 6 mm

Eigenfrequenz des Ladekreises gerade gleich der Netzfrequenz ist, hat für die Entladungsart keine besondere Bedeutung, sie hat aber die angenehme Folge, daß die Stromaufnahme des Gerätes beim Übergehen von Funken stets kleiner ist als im stationären Zustand ohne Funken.

\*) In einer neueren Druckschrift der Firma Fuess, Berlin, (521, Ausgabe b) findet sich die Angabe, daß der von dieser Firma gelieferte Resonanzfunkenerzeuger einen Vortransformator enthält, der die Eingangsspannung herabsetzt. Wahrscheinlich ist dieser Funkenerzeuger also schwach gedämpft. Literatur darüber scheint noch nicht vorzuliegen. Ein schwach gedämpfter Resonanzfunkenerzeuger würde der gesteuerten Entladung am nächsten kommen, allerdings ist die Ladespannung vom Elektrodenabstand und der Elektrodenform abhängig und die Funkenzahl je Sekunde ist geringer.

\*\*) Ausführlicher sind die Versuche dieser Arbeit von A. Schöntag (Dissertation München 1936) beschrieben; seine Überlegungen über die Vorgänge im Funken und im Ladekreis sind allerdings nicht in allem zutreffend.

Die Abb. 27 zeigt den Spannungsverlauf am Kondensator bei einem stark gedämpften Resonanzfunkenerzeuger ( $C = 6000 \text{ cm}$ ). Die Kurven entsprechen, abgesehen von der anderen Frequenz des Ladekreises, den Kurven *a* und *b* in Abb. 24. Wenn die Funkenstrecke nach den einzelnen Funken rasch wieder durchschlagsfest wird, erhält man gleichmäßige und sehr reine Funkengruppen wegen des langsamen Wiederanstiegs der Spannung. Kommt die Durchschlagsfestigkeit nicht schnell genug wieder, so werden die Funkengruppen unrein, wie das die unterste Kurve der Abb. 27 in einem besonders ausgeprägten Beispiel zeigt [Mg-Elektroden, 1 mm Abstand,  $L = 3,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^*$ ].

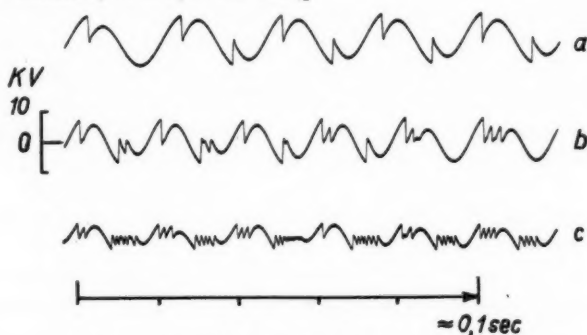


Abb. 27. Verschiedener Verlauf der Ladespannung beim stark gedämpften Resonanzfunkenerzeuger

Solche ungesteuerten Funkenerzeuger mit niedriger Frequenz des Ladekreises sind denen mit höherer hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Entladungsbedingungen überlegen. Aber auch bei ihnen ist — im Gegensatz zum gesteuerten Funkenerzeuger — die Entladungsform, die sich einstellt, nicht nur durch die elektrischen Daten des Geräts gegeben, sie wird vielmehr wesentlich mitbestimmt durch den Zustand, der sich an der Funkenstrecke unter dem Einfluß der Entladung selbst ausbildet\*\*).

#### VII. Folgerungen für die Spektralanalyse

Der eine von uns (K.) hat schon früher darauf hingewiesen, daß die Aufgabe, die Elektroden in festzulegender und gleich-

\*) Bei diesen Aufnahmen wurde die Verstimmung, die durch das Anschalten des Oszillographen eintritt, ausgeglichen; ferner wurde darauf geachtet, daß noch keine magnetische Sättigung des Transformators eintrat, wodurch die Resonanz ebenfalls verloren geht.

\*\*) H. Boas, Ztschr. f. Phys. 60. S. 690. 1930, hat in einer „Funkenlicht-einrichtung“ einen Resonanztransformator zur Erzeugung starker UV-Strahlung verwendet.

mäßiger Weise zu verdampfen und zur Strahlung anzuregen, mehr umfaßt, als nur die Konstanthaltung der *elektrischen* Vorgänge im Funken<sup>12)</sup>. Für diese Teilaufgabe aber besitzen wir in der von Feussner angegebenen gesteuerten Entladung eine vollständige, technisch einfache Lösung. Einen „Funkenfehler“ gibt es bei der Spektralanalyse mit gesteuerter Entladung nur in dem Sinne, daß der Funke die Elektroden nicht ganz gleichmäßig bearbeitet und verdampft; einen Funkenfehler, der durch schwankenden Ablauf der elektrischen Vorgänge zustande käme, gibt es bei der gesteuerten Entladung nicht. Bei der ungesteuerten Entladung ist das anders, hier gibt es einen echten „elektrischen“ Funkenfehler. Zahlreiche spektralanalytische Arbeiten zeigen, daß man mit ungesteuerten Funken gute Analysenergebnisse, also auch eine ausreichende Gleichmäßigkeit der Entladungsbedingungen erreichen kann. Diese Gleichmäßigkeit ist aber statistischer Art, sie kommt nur durch die Mittelung über eine große Anzahl (meist mehrere Tausend) einzelner Funken zustande, während bei der gesteuerten Entladung schon die einzelnen Funken der Funkenfolge unter sich elektrisch gleichmäßig sind. Darauf hat bereits O. Feussner<sup>7)</sup> hingewiesen.

Die Möglichkeit, durch den Feussnerschen Funkenerzeuger die Entladungsbedingungen vollständig festzulegen, ist nun besonders wichtig für alle Untersuchungen, die sich mit den Vorgängen an der Elektrodenoberfläche, dem Werkstoffabbau, den Abfunkeffekten usw. befassen. Untersucht man beispielsweise, wie die verdampfte Menge des Elektrodenmetalls von der Selbstinduktion des Funkenkreises abhängt, mit ungesteuerten Funken [das haben Scheibe und Schöntag<sup>26)</sup> getan], so besteht die Möglichkeit, daß sich gleichzeitig mit der Änderung der Selbstinduktion auch die Entladungsform in nicht übersehbarer Weise verändert hat, so daß das Meßergebnis wohl richtig, aber nicht ohne weiteres deutbar ist. Dasselbe gilt für Abfunkkurven, die mit ungesteuerter Entladung aufgenommen wurden. Es ist nicht sicher, was von den beobachteten Erscheinungen durch fraktionierte Verdampfung der Elektroden hervorgerufen wurde und was vielleicht auf einer zeitlichen Änderung der Entladungsart beruht. Diese Bemerkung gilt z. B. für die Abfunkkurven, die Winter<sup>37)</sup> kürzlich veröffentlicht hat, obwohl die von ihm gegebene Deutung im Zusammenhang mit den metallurgischen Beobachtungen sehr einleuchtend ist. Es wird also gut sein, wenn man mit der Deutung derartiger Messungen an ungesteuerten Funken sehr vorsichtig ist, in vielen Fällen wird man die Versuche mit gesteuerten Funken wiederholen müssen.

Von verschiedenen Seiten, z. B. von Winter<sup>37)</sup>, auch von Feussner<sup>7)</sup> wurde vorgeschlagen, einen *kräftigen* Luftstrom durch die Funkenstrecke zu blasen, um die Selbstumkehr der Spektrallinien durch die Dampfreste der vorhergehenden Entladungen zu verhindern. Dieses Vorgehen erscheint recht bedenklich: Bei ungesteuerter Entladung greift man dadurch unmittelbar in den Wettlauf zwischen der wiederkehrenden Spannung und der wiederkehrenden Durchschlagsfestigkeit ein, dadurch kann sich die Entladungsart vollständig ändern, und zwar schon bei geringer Stärke des Luftstroms. Nun wird aber die Selbstumkehr der Spektrallinien im wesentlichen durch die Atome bewirkt, die den einzelnen Dampf ausbruch umgeben, oder die von den unmittelbar vorhergehenden

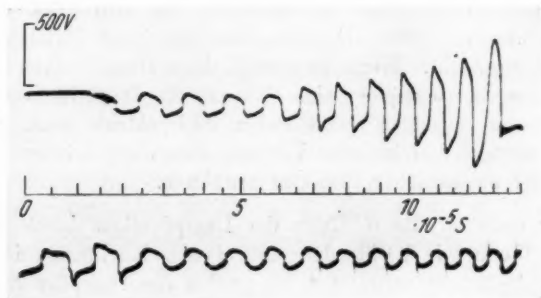


Abb. 28. Brennspannung bei „verblasenen Funken“  
(Mg 2 mm;  $\frac{1}{2}$  C;  $\frac{1}{2}$  L)

Ausbrüchen des gleichen Einzelfunkens herrühren; die Dampfreste früherer Funken der Funkenfolge sind von untergeordneter Bedeutung\*). Will man aber während eines einzelnen Funkens dessen Dampf fortblasen, so muß man die Luft in starkem Strahl aus einer Düse in den Funken blasen. Dadurch greift man aber in den Mechanismus der Bogenentladung ein, die Funkenbahn selbst wird in unbestimmter und wechselnder Weise auseinandergeblasen, der gleichmäßige Ablauf des hochfrequenten Lichtbogens wird sogar bei gesteuerter Entladung gestört. Das Kathodenstrahloszillogramm, Abb. 28, zeigt den Spannungsverlauf bei verblasenen Mg-Funken, die mit dem Feussnerschen Gerät erzeugt wurden (Elektrodenabstand 2 mm). Namentlich die letzten stromschwächeren Schwingungen werden beeinflusst, die Ionisierungsbedingungen in dem engen Entladungskanal werden ungünstiger, die erforderliche Brennspannung steigt.

\*) Um diese Reste zu entfernen, genügten ganz geringe Luftgeschwindigkeiten von etwa  $\frac{1}{2}$  m/sec.

Die Untersuchungen im Abschnitt IIIb haben uns gezeigt, daß es für die Gleichmäßigkeit der Funkenfolge beim Feussnerschen Funkenerzeuger unbedenklich ist, mehrere Funkenstrecken hintereinander zu schalten. Wir können diese Tatsache benutzen, um bei der Durchführung von Spektralanalysen Zeit zu sparen, indem wir ein oder mehrere Elektrodenpaare schon vorfunken, während von einem weiteren schon vorgefunkten Paar die Aufnahme des Spektrums gemacht wird. Dabei erhöht sich natürlich die gesamte Brennspannung  $U_B$  im Funkenkreis, wodurch die Zahl der hochfrequenten Schwingungen etwas sinkt.

Wir haben gesehen, daß die Anregung der Metallatome zur Strahlung hauptsächlich in den Dampfvolken vor sich geht. Für die Intensitätsverhältnisse im Spektrum ist also alles das maßgebend, was in diesen Dampfvolken bei ihrer Entstehung und späterhin geschieht. Wenn es gelingt, diese Dampfvolken irgendwie zu beeinflussen, so werden sich dadurch die Intensitätsverhältnisse (z. B. die von Bogen zu Funkenlinien) im Spektrum auch dann verändern, wenn der elektrische Vorgang derselbe geblieben ist. Wir wollen hier zwei solcher Einflüsse erwähnen.

Der erste ist die *Kühlung* der Dampfvolken durch die Elektroden. Wenn wir Elektroden mit ebenen Endflächen in kurzem Abstand (1–2 mm) verwenden, so prallen die Dampfvolken an die gegenüberliegende Elektrode und geben dort einen Teil ihrer Energie ab, dadurch wird die Strahlung, die längere Zeit nach dem Ausbruch leuchtet (vor allem die Bogenlinien), gegenüber der Strahlung, die hauptsächlich zu Anfang der Wolke leuchtet, geschwächt (Funkenlinien). Nimmt man statt der ebenen Elektroden angespitzte, an die also die Dampfvolken nur wenig Energie abgeben können, so sind die Bogenlinien bei demselben Elektrodenabstand und denselben elektrischen Bedingungen wie vorher viel stärker. Man kann das an Mg-Elektroden sehr leicht zeigen (Entladung  $\frac{1}{1} C$ ,  $\frac{1}{1} L$  des Feussnerschen Funkenerzeugers). Bei ebenen Elektroden sieht der Funke bläulich aus (Überwiegen der Funkenlinie 4481 Å), bei spitzen Elektroden grünlich (Überwiegen der Bogenlinien bei 5170 Å). Überschlägige Messungen haben ergeben, daß sich das Helligkeitsverhältnis zwischen Funken und Bogenlinien um den Faktor 2–3 verschieben kann. Ebenso wie das Anspitzen der Elektroden wirkt eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes. Man sieht also, daß die Entladungsart durch das Helligkeitsverhältnis von Bogen zu Funkenlinien noch nicht völlig bestimmt ist.

Der zweite derartige Einfluß ist die *Strahlbildung*, die im Abschnitt IIIa besprochen wurde. Durch die Form des Strahls kann die Kühlung am umgebenden Gas und der Ort, an dem eine bestimmte Strahlung ausgesandt wird, verändert werden. Das ist bei der Ausblendung von Funkenteilen z. B. mit Hilfe einer Zwischenabbildung\*) zu beachten.

Wir sehen also, wie sehr die geometrischen Verhältnisse an der Funkenstrecke die Intensitätsverteilung im Spektrum beeinflussen können.

Wir haben unsere Untersuchung zunächst auf die elektrischen Vorgänge beschränkt, die Frage nach dem Mechanismus der Strahlungsanregung ist noch offen geblieben. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen haben wir nur gezeigt, daß der Hauptteil der Strahlung nicht unmittelbar durch die Entladung erzeugt sein kann. Um weiterzukommen, wird man untersuchen müssen, wie die Dampfausbrüche erfolgen, woher sie ihre Energie bekommen und wie groß diese ist. Manches spricht dafür, daß diese Energie Bewegungsenergie ist, es muß aber geprüft werden, ob diese Vermutung zutrifft. Welche Rolle spielen metastabile Atome? Welche Stoßvorgänge spielen sich in der Dampf Wolke ab? Besonders wichtig dürfte die Frage sein, woher die Ionen kommen und worauf das Auftreten von Linien mit hoher Anregungsspannung zurückzuführen ist, da hohe Brennspannungen des Funkens ausscheiden. (Die intensive Mg-Funkenslinie 4481 Å hat eine Anregungsspannung von 19,2 eV.) Vieles davon wird mit dem Mechanismus der Bogenentladung zusammenhängen, und es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß eingehende Untersuchungen über diese Fragen auch neue Aufschlüsse für die Gasentladungsphysik geben könnten.

Für diese Untersuchungen dürften die Funken, die der Feussnersche Funkenerzeuger liefert, mit ihrem vollständig geregelten und übersehbaren Strom- und Spannungsverlauf besonders geeignet sein, vor allem deshalb, weil man Durchschnittswerte von vielen gleichartigen Funken erhalten kann. In Verbindung damit bietet der Drehspiegel die Möglichkeit, die durchschnittliche Entwicklung der Strahlung zu verschiedenen Zeiten nach der Zündung des Funkens zu untersuchen. Beobachtungen über die Intensität, die Selbstumkehr und die Verbreiterung von Spektrallinien, sowie Beobachtungen über das Kontinuum (Wiedervereinigungsleuchten usw.) könnten mancherlei Aufschlüsse geben.

\*) Vgl. Zeissdruckschrift Mess 266, III.

Wichtig erscheinen Messungen über die Energieabgabe an die Elektroden, über die Verdampfung des Elektrodenmetalls in Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen. Dabei könnte das von H. Winter<sup>37)</sup> angegebene Verfahren, die Einschlagsstellen der Funken auf den Elektroden metallographisch zu untersuchen, wertvolle Hilfe leisten.

Von Stephan<sup>32)</sup>, Ludewig<sup>17)</sup>, Witte<sup>38)</sup> und von Gerlach und Rollwagen<sup>9)</sup> liegen interessante Beobachtungen über das Auftreten von Funkenlinien im Abreißbogen vor und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Elektroden. Diese Erfahrungen wird man zum Vergleich heranziehen müssen.

### VIII. Zusammenfassung

Die Funkenentladungen des Feussnerschen Funkenerzeugers wurden mit dem Kathodenstrahloszillographen und mit dem Drehspiegel untersucht. Der Funke ist ein hochfrequenter Wechselstromlichtbogen mit nahezu stromunabhängiger niedriger Brennspannung von etwa 50 Volt. Die Stromkurve ist annähernd sinusförmig. Die Amplitude fällt bei reiner Funkendämpfung linear ab, in diesem Fall ist die Anzahl der hochfrequenten Schwingungen unabhängig von den elektrischen Daten des Funkenkreises. Da die Brennspannung der Funkenstrecke durch den inneren Mechanismus der Bogenentladung gegeben ist, kann man unbedenklich mehrere Funkenstrecken hintereinander schalten, wie es beim Feussnerschen Funkenerzeuger mit seinem Unterbrecher geschieht; die Verteilung der Energie auf die einzelnen Funken ist geregelt.

Die Drehspiegelbilder zeigen die positive Säule des Wechselstrombogens, die zunächst in Luft, später in Metaldampf brennt; der eigentliche Durchschlag zu Anfang des Funkens ist für die Strahlung des Metalls ohne Bedeutung. Der Metaldampf leuchtet hauptsächlich in Dampfwolken, die mit großer Geschwindigkeit aus den Elektroden hervorbrechen und nach dem Ausbruch von der Entladung unabhängig sind. Die Anregung von Funkenlinien wird nicht durch hohe Spannungen, die an der Funkenstrecke liegen, hervorgerufen.

Damit die einzelnen Funken einer Funkenfolge unter sich gleichmäßig sind, muß die Ladespannung des Kondensators vor dem Durchschlag stets dieselbe sein. Die Ladespannung am Kondensator hängt von den Ausgleichsvorgängen im Ladekreis ab. Die Ausgleichsvorgänge müssen rasch abklingen, dazu muß der Ladekreis durch einen Widerstand gedämpft werden, seine Eigenfrequenz muß in einem gewissen Bereich liegen.

Bei den ungesteuerten („gewöhnlichen“) Funkenerzeugern hängt die Ladespannung am Kondensator vom Zustand der Funkenstrecke ab. Verschiedene Entladungsarten können sich ausbilden, je nach dem, ob nach einem Funken die Durchschlagsfestigkeit der Funkenstrecke oder die Spannung zuerst wiederkehrt. Von ungesteuerten Funkenerzeugern erscheinen nur solche mit relativ langsamer Spannungswiederkehr (die Gruppen von Einzelfunken erzeugen), für die quantitative Spektralanalyse brauchbar. Zu dieser Klasse gehört auch der Resonanzfunkenerzeuger. Für die Untersuchungen über die Verdampfung der Elektroden und die Anregung können ungesteuerte Funkenentladungen nur mit Vorsicht verwendet werden.

Folgerungen für die Spektralanalyse werden gezogen; da die Anregung des Metaldampfs hauptsächlich in den Dampfvolken erfolgt, muß auf deren Beeinflussung sorgfältig geachtet werden. Auf die Kühlung an den Elektrodenflächen wird besonders hingewiesen.

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. W. Rogowski dafür zu danken, daß wir die Untersuchungen mit dem Kathodenstrahloszillographen in seinem Institut durchführen konnten, sowie für die Anteilnahme, die er diesen Arbeiten entgegengebracht hat. Der eine von uns, (K.), ist Herrn Dr. G. Hansen, dem Leiter des Physikalischen Laboratoriums der Firma Carl Zeiss, für die ständige Förderung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

#### IX. Schrifttum

- 1) H. Barkhausen, Phys. Ztschr. 8. S. 624. 1907.
- 2) J. W. Beams, Phys. Rev. 35. S. 24. 1930.
- 3) J. A. Chiles, J. Appl. Physics 8. S. 622. 1937.
- 4) W. Clarkson, Phil. Mag. (VII) 7. S. 322. 1929.
- 5) O. Fagioli, Nuovo Cimento 13. S. 111. 1936.
- 6) W. Feddersen, Pogg. Ann. 113. S. 437. 1861; 116. S. 132. 1862.
- 7) O. Feussner, Arch. f. Eisenhüttenwes. 6. S. 551. 1932/33.
- 8) J. S. Foster, G. O. Langstroth u. D. R. McRae, Proc. Roy. Soc. London A 153. S. 141. 1935.
- 9) W. Gerlach u. W. Rollwagen, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16. S. 1083. 1937.
- 10) W. Gerlach u. W. Schweitzer, „Die chemische Emissionsspektralanalyse“ Bd. I. Leipzig 1930.
- 11) G. A. Hemsalech, Compt. rend. 140. S. 1103 u. 1302. 1905; 141. S. 1227. 1905; 150. S. 1743. 1910; 151. S. 220 u. 668. 1910; 152. S. 1007 u. 1471. 1911; 154. S. 872. 1912.

- 12) H. Kaiser, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **16**. S. 1095. 1937.
- 13) H. Klemperer, Arch. Elektrotechn. **25**. S. 73. 1931.
- 14) T. Kosbahn, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 625. 1936.
- 15) W. Krug, Phys. Ztschr. **35**. S. 76. 1934.
- 16) O. E. Lawrence u. F. G. Dunnington, Phys. Rev. **35**. S. 396. 1930.
- 17) P. Ludewig, Ann. d. Phys. **42**. S. 643. 1913.
- 18) S. R. Milner, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **209**. S. 71. 1909.
- 19) S. R. Milner, Phil. Mag. (VI) **24**. S. 709. 1912.
- 20) M. Miyanishi, Japan. J. Physics **5**. S. 67. 1928.
- 21) J. E. Mohler, Astrophys. J. **15**. S. 125. 1902.
- 22) T. R. Negresco, «Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative sur les alliages métalliques». Paris 1927. S. 40.
- 23) K. Pfeilsticker, Ztschr. f. Elektrochem. **43**. S. 719. 1937.
- 24) W. Rogowski, Ztschr. f. Physik **100**. S. 1. 1936.
- 25) D. Roschansky, Ann. d. Phys. **36**. S. 281. 1911.
- 26) T. Royds, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **208**. S. 340. 1908; Phil. Mag. (VI) **19**. S. 285. 1910.
- 27) H. Schäffer, Arch. f. Elektrotechn. **25**. S. 645. 1931.
- 28) G. Scheibe u. A. Schöntag, Arch. f. Eisenhüttenwes., S. S. 533. 1934/35.
- 29) Ch. C. Schenk, Astrophys. J. **14**. S. 116. 1901.
- 30) A. Schuster u. G. A. Hemsalech, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **193**. S. 189. 1900.
- 31) G. Seibt, Elektrotechn. Ztschr. **25**. S. 276. 1904.
- 32) H. Stephan, Ztschr. f. wiss. Photogr., Photophys., Photochem. **35**. S. 33. 1936.
- 33) J. Thomson, Phil. Mag. (VII) **15**. S. 682. 1933.
- 34) H. Triché, Bull. Soc. Chim. France **3**. S. 249. 1936.
- 35) H. Viehmann, Arch. f. Elektrotechn. **25**. S. 259. 1931.
- 36) A. Wallraff, Ztschr. f. techn. Physik **17**. S. 44. 1936.
- 37) H. Winter, Ztschr. f. Metallkunde **29**. S. 341. 1937.
- 38) H. Witte, Ztschr. f. Phys. **35**. S. 415. 1934.
- 39) H. A. Zinszer, Phys. Rev. **37**. S. 217. 1931.
- 40) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **13**. S. 822. 1904.
- 41) Arbeiten aus dem Elektrotechnischen Institut d. T. H. Aachen Bd. 2ff. J. Springer, Berlin.
- 42) E. Blum, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 585. 1938.

Jena und Aachen, den 31. August 1938.

(Eingegangen 22. September 1938)

## Über Stöße doppelt positiver Ionen

Von Franz Wolf

(Mit 6 Abbildungen)

Übersicht: Einleitung. — I. Umladung: 1. Auswertung von Messungen unter verschiedenen Voraussetzungen; 2. Meßergebnisse ( $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  und  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$ ); 3. Deutung dieser Messungen. — II. Wirkungsquerschnitte: 1. Wirkungsquerschnitt bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$ ; 2. Wirkungsquerschnitt bei  $\text{Ne}^{++} \rightarrow \text{Ne}$ . — Zusammenfassung.

Umladungsvorgänge auch bei Stößen *doppelt* positiv geladener Ionen mittels der üblichen Methode zu untersuchen, erscheint zunächst sinnlos. Denn gewöhnlich fängt man die Strahlteilchen im Faradaykäfig und die im Gas vom Strahl neu erzeugten Ladungen mittels kleiner Felder auf abseits angebrachten Elektroden auf, d. h. man mißt durchweg *Elektrizitätsmengen*. Dagegen benötigt man zur Ermittlung der gesuchten Umladungsquerschnitte *Teilchenzahlen*, die aus den Mengen erst erschlossen werden müssen. Bei Stößen *einfach* positiver Ionen, wo die getroffenen Gasmoleküle in der Regel nur ein Elementarquantum abgeben, darf man selbstverständlich die Teilchenzahlen den gemessenen Elektrizitätsmengen proportional setzen. Wollte man dasselbe aber bei doppelt positiven Ionen tun, so müßte man bereits vorher wissen, ob der umladende Stoß  $X^{++} \rightarrow Y$  ein neutrales  $X$ -Strahlteilchen und ein langsames  $Y^{++}$  oder aber ein  $X^+$ - und ein  $Y^+$ -Ion als Ergebnis liefert. Wieviele Elektronen aber bei der Umladung eines langsam bewegten doppelt positiven Ions im Einzelfall ausgetauscht werden, ist durchaus nicht bekannt, sondern bildet eine mindestens ebenso interessante Frage wie die nach der quantitativen Größe des Umladungsquerschnitts. Hier scheint man, wie dies auch von Kallmann und Rosen schon 1930 versucht wurde<sup>1)</sup>, zunächst nur weiterzukommen durch Anwendung massenspektroskopischer Methoden auf die Endprodukte des Stoßvorgangs, also auf einem Weg, der zwar zuverlässige Auskunft verspricht, der aber bei kleinen Strahlenergien von vorn herein wegen experimenteller Schwierigkeiten ziemlich aussichtslos erscheint.

1) H. Kallmann u. B. Rosen, Naturw. 18. S. 448. 1930; Ztschr. f. Phys. 64. S. 806. 1930.

Ich habe nun neben meinen früheren Untersuchungen trotz der damit verbundenen Mehrdeutigkeit auch einige Querschnittsmessungen der üblichen Art mit *doppelt* positiven Ionen gemacht. Diese lassen sich dann entweder so auswerten, als kämen nur Umladungen mit Austausch *eines* Elektrons vor, oder so, als würden stets *zwei* Elektronen ausgetauscht. Welcher von diesen Vorgängen der von der Natur bevorzugte ist, wäre ohne sonstige Erfahrungen nach oben schwer zu entscheiden. Zieht man aber die Meßergebnisse und Gesetzmäßigkeiten aus meinen früheren Untersuchungen über einfach positive Ionen<sup>1)</sup> heran und versucht, die neuen Ergebnisse einzuordnen, so zeigt sich, daß man in den einzelnen Fällen ziemlich eindeutig entscheiden kann, welche von den beiden Umladungsmöglichkeiten in Wirklichkeit gewöhnlich stattfindet. Die Mehrdeutigkeit wird auf Grund der früheren allgemeinen Erfahrungen behoben, man erhält eine klare Antwort auf die Frage, wieviele Elektronen beim Umladungsstoß übergehen, und kann infolgedessen den Umladungsquerschnitt selbst quantitativ angeben.

Neben derartigen Untersuchungen, die im folgenden für zwei Stoßprozesse durchgeführt werden, sollen Messungen des gesamten Wirkungsquerschnitts in zwei Fällen mitgeteilt werden, die die davor besprochenen Ergebnisse bekräftigen helfen.

## I. Umladung

### 1. Auswertung von Messungen unter verschiedenen Voraussetzungen

Nach dem vorher Gesagten besteht die zunächst zu lösende Aufgabe darin, daß man sich überlegt, wie aus gemessenen Elektrizitätsmengen Umladungsquerschnitte zu berechnen sind, wenn man beim Zusammenstoß einmal Austausch von nur einem, das andere Mal von zwei Elektronen annimmt. Später werden dann wirkliche Messungen hiernach auszuwerten und die Ergebnisse zwecks Auffindung des von der Natur bevorzugten Stoßvorgangs mit früheren Erfahrungen zu vergleichen sein.

Das Meßverfahren wurde in Arbeit „VI“ ausführlich beschrieben. Die dort gegebenen Formeln bilden den Ausgangspunkt für die vorliegende Aufgabe. Man hat danach stets erstens den durch Umladung *und* möglicherweise Ionisation zusammen bedingten ionen-erzeugenden Querschnitt  $Q^+$  und zweitens den ionisierenden Quer-

1) Ich verweise im folgenden mittels der schon früher benutzten Nummern. Es sei Ann. d. Phys. [5] 23. S. 285. 1935 = „I“; 25. S. 527. 1936 = „III“; 25. S. 737. 1936 = „IV“; 27. S. 543. 1936 = „VI“; 29. S. 33. 1937 = „X“; 30. S. 313. 1937 = „XI“; 31. S. 561. 1938 = „XII“.

schnitt  $Q^-$  für sich zu ermitteln. Erst seine Kenntnis ermöglicht die Berechnung des reinen Umladungsquerschnitts durch

$$(1) \quad Q_U = Q^+ - Q^-.$$

Darüber hinaus erfordert aber schon die Gewinnung von  $Q^+$  selbst Ionisationsmessungen, da hierbei die Zahl der auftretenden ionisierenden Stöße für die Berechnung der Anfangsintensität notwendig ist. Man muß also außer bestimmten Annahmen über den Ablauf der umladenden Stöße selbst von vornherein notwendig auch solche über die möglicherweise stattfindenden Ionisationen machen. Erst dann werden die Querschnitte quantitativ berechenbar. Es seien daher folgende Möglichkeiten unterschieden, wobei die Bezeichnungen „einfache“ oder „doppelte“ Umladung bzw. Ionisation als Abkürzungen dafür zu verstehen sind, daß an die Abgabe eines oder zweier Elektronen im Einzelprozeß gedacht wird:

a) *Nur doppelte Umladungen bzw. doppelte Ionisationen kommen vor.* Dieser Fall ist am einfachsten auszuwerten. Während nämlich bei Arbeit „VI“ in den elektrometrisch gemessenen Mengen  $K_+$ ,  $M^+$ ,  $M^-$  jedes Elementarquantum der Ladung auch eine Partikel verkörperte, hat man hier bei gleichen Elektrizitätsmengen immer gerade halb so große Partikelzahlen anzusetzen. Der Faktor  $1/2$  bei allen gemessenen Ladungen läßt sich aber aus der Rechnung herausheben. Man erhält also ganz genau wie bei den Stößen einfach positiver Ionen auch hier für die Gewinnung des ionenerzeugenden Querschnitts die damalige Gl. (10)

$$(2) \quad Q^+ = \frac{1}{l p} \ln \left( \frac{M^+}{K_+ + \alpha M^+ - (1 + \alpha) M^-} + 1 \right)$$

und für den ionisierenden Querschnitt die alte Gl. (7)

$$(3) \quad Q^- = \frac{M^-}{M^+} Q^+.$$

Ebenso bleibt die praktische Durchführung der Messungen, insbesondere die Verwendung der Hilfsgrößen  $\alpha$  und  $\delta$ , sowie die Korrektur für  $Q^+$  bei kleinsten Strahlgeschwindigkeiten die alte.

Wenn man auch, wovon bisher ja stets die Rede war, mit der Möglichkeit doppelter Umladungen unbedingt rechnen muß, so dürfte der seiner rechnerischen Einfachheit wegen hier zunächst vorausgesetzte Fall doppelter Ionisation praktisch äußerst unwahrscheinlich sein. Bei der Umladung ist es wirklich denkbar, daß das Auftreten sehr kleiner Resonanzverstimmungen zu einem bevorzugten Austausch von gleichzeitig zwei Elektronen führt. Für die Ionisation gilt aber nichts dergleichen. Daher dürfte folgende Annahme die wichtigere sein:

b) Es sollen zwar stets doppelte Umladungen, aber nur einfache Ionisationen vorkommen. Unter dieser Voraussetzung ist eine strenge Auswertung unmöglich. Denn jetzt setzt sich die gemessene Ladung  $M^+$  zusammen aus einer unbekannten Anzahl doppelt positiver Gasionen, die durch Umladung erzeugt wurden, und einer ebenfalls unbekannten Zahl einfach positiver Ionen, die aus Ionisationsprozessen hervorgingen. Man kann daher auf keine Weise die mit der Ladung  $M^+$  aufgefangene Partikelzahl ausfindig machen, die für die Rechnung notwendig ist.

Zum Glück sind erfahrungsgemäß die Ionisationsprozesse in dem fraglichen Bereich geringer Strahlenergien selten, sie tragen nur als kleine Korrektur zu  $M^+$  bei. Es bedeutet daher im Hinblick auf die sonstigen Meßunsicherheiten keinen merklichen Fehler, wenn man den ionenerzeugenden Querschnitt  $Q^+$  wie oben unter der Annahme doppelter Ionisationen, also nach Formel (2) ausrechnet. Für den ionisierenden Querschnitt aber kann man, da  $M^+$  fast völlig aus doppelten,  $M^-$  aber nur aus einfachen Ladungen besteht, in ebenfalls ausreichender Näherung setzen

$$(4) \quad Q^- = 2 \frac{M^-}{M^+} Q^+.$$

c) Nur einfache Umladungen bzw. einfache Ionisationen kommen vor. Jetzt tragen nur noch die unbeeinflussten Strahlteilchen sowie diejenigen, die ionisiert haben, zwei Elementarladungen, während alle die, die eine Umladung verursachten, mit einer einzigen Ladung weiterfliegen. Die im Gas neu erzeugten Ionen besitzen durchweg nur eine Elementarladung. — Führt man diese Voraussetzungen in die in Arbeit „VI“ gegebene Entwicklung ein, so läßt sich die Aufgabe wieder streng lösen, und man erhält an Stelle der alten Gl. (10) bzw. (7) mit derselben Bedeutung von  $\alpha$

$$(5) \quad Q^+ = \frac{1}{lp} \ln \left( \frac{2M^+}{K_+ + (\alpha - 1)M^+ - (1 + \alpha)M^-} + 1 \right),$$

$$(6) \quad Q^- = \frac{M^-}{M^+} Q^+.$$

Die weiteren Einzelheiten der praktischen Durchführung bleiben auch hier die alten.

Man sieht den für die verschiedenen Möglichkeiten gegebenen Formeln sofort folgende Zusammenhänge an:  $Q^+$  muß bei fest vorgegebenen Meßwerten ( $K_+ \gg M^+ \gg M^-$ ,  $\alpha \approx 1$ ) unter der Voraussetzung einfacher Umladung angenähert zweimal so groß herauskommen, Gl. (5), als bei doppelter Umladung, Gl. (2). Demnach wird auch der nach Gl. (6) zu erhaltende Wert  $Q^-$  ungefähr doppelt so

groß ausfallen wie derjenige von Gl. (3). Da andererseits (4) ein doppelt so großes  $Q^-$  liefert wie (3), so ergibt sich, daß man mittels (4) und (6) angenähert zum gleichen ionisierenden Querschnitt für einfache Ionisation gelangt, gleichgültig ob daneben einfache oder doppelte Umladung vorausgesetzt wird.

## 2. Meßergebnisse

Messungen habe ich nach dem in Arbeit „VI“ entwickelten Verfahren in erster Linie an dem Stoßvorgang  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$ , daneben auch an  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$  vorgenommen. Es sei betont, daß neben allen andern Vorsichtsmaßnahmen auch jetzt durch niedrigen

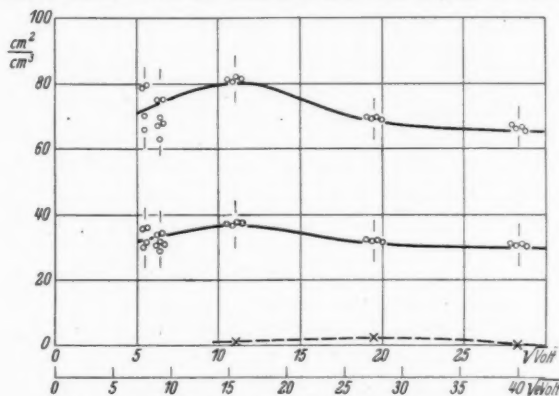


Abb. 1. Umladung und Ionisation bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$

Druck Sorge getragen war, daß jedes Ion höchstens einmal zum Stoß gelangte. In den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse niedergelegt unter Beibehaltung der in früheren Arbeiten benutzten Einzelheiten der Darstellungsweise. Allerdings bedeutet hier  $\sqrt{V}$  Volt nicht dasselbe wie bei einfach positiven Ionen. Dort ist nämlich die zur Beschleunigung der Teilchen angelegte Spannungsdifferenz unmittelbar identisch mit dem bekannten Energiemaß eV. Hier dagegen führt die Anwendung derselben Spannungsdifferenz wegen der doppelten Ladung zur doppelten Energie, d. h.  $P$  Volt Spannungsdifferenz liefern Teilchen von  $2P$  eV. — In den Abb. 1, 2, ebenso auch später in Abb. 5, 6 ist nun, dem Brauch bei einfach positiven Ionen folgend, als Abszissenmaß zunächst die Wurzel aus der tatsächlich angelegten Beschleunigungsspannung verwandt. Die jeweils gesondert darunter gezeichnete Skala, die aus der oberen durch Multiplikation mit  $\sqrt{2}$  hervorgeht, liefert dann die Wurzel aus dem mit früheren Arbeiten vergleichbaren Energiemaß eV.

Ionisation wurde, da sie an sich stets gering ist und hier in erster Linie als Korrektur für  $Q^+$  gebraucht wird, nur für  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  bei größeren Geschwindigkeiten gemessen. Die Auswertung geschah allein unter der Voraussetzung *einfacher* Ionisationen, da doppelte praktisch unwahrscheinlich sind, also mit nahe übereinstimmendem Zahlwert nach Formel (4) oder (6) des vorigen Abschnitts. Die gestrichelte Kurve durch die durch Kreuze markierten Meßpunkte, unten in Abb. 1, zeigt das Ergebnis. Die Ordinaten sind, wie gewöhnlich, klein. Annahme doppelter Ionisationen würde sie abermals auf die Hälfte herabdrücken. Auffallend ist, daß innerhalb des untersuchten Energiebereichs, der ja hier größer ist als früher, anscheinend schon ein Maximum überschritten wird.

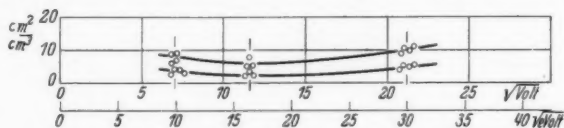


Abb. 2. Umladung bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$

Die durch kleine Kreise dargestellten Meßpunkte in Abb. 1 und 2 bedeuten ionenerzeugende Querschnitte  $Q^+$ , die unter den Voraussetzungen b) und c) des vorigen Abschnitts berechnet sind. Die untere Reihe von Punktgruppen entspricht jeweils der Annahme doppelter, die obere einfacher Umladung. Die ausgezogenen Kurven sollen dagegen schon den unter beiden Voraussetzungen berechenbaren reinen Umladungsquerschnitt  $Q_U$  darstellen. Sie entstehen in Abb. 1 aus den ionenerzeugenden Querschnitten durch Subtraktion der ionisierenden Wirkung gemäß Formel (1). In Abb. 2 darf bei der Kleinheit der Ordinaten von vornherein  $Q_U$  mit  $Q^+$  identifiziert werden.

### 3. Deutung dieser Messungen

Es kommt jetzt darauf an, die unter den beiden Alternativen errechneten Ergebnisse mit früheren Erfahrungen zu vergleichen und dadurch bei jedem der behandelten Stoßvorgänge ausfindig zu machen, ob einfacher oder doppelter Elektronenaustausch die gewöhnliche Form der Umladung darstellt. Hierzu kann man mitunter die allgemeine Kurvenform als Fingerzeig benutzen. Ein viel mächtigeres Hilfsmittel ist aber der Versuch, die in Abb. 1 und 2 enthaltenen Meßwerte in die in Arbeit „XI“, Abb. 9–12, wiedergegebenen Resonanzkurven einzuordnen. Diese stellten für vier willkürlich ausgewählte Strahlenergien die Umladungsausbeuten *verschiedener* Stoßprozesse in Abhängigkeit von der zugehörigen Resonanz-

verstimmung  $\Delta$  dar. Im Einklang mit der Vorhersage des Resonanzprinzips von Kallmann und Rosen<sup>1)</sup> wiesen sie beträchtliche Umladung nur in einem engen Gebiet kleiner Resonanzverstimnungen, etwa für  $-3 \text{ Volt} < \Delta < +3 \text{ Volt}$ , auf, während für stark negative Verstimnungen die Umladung praktisch völlig verschwand. Auf der Seite großer positiver Verstimnungen allerdings ergaben die Versuche im Gegensatz zur einfachsten theoretischen Erwartung noch wesentlich von Null verschiedene Ausbeuten.

Die Durchführung dieser Einordnung beginnt mit der Suche nach den Abszissen  $\Delta$ , bei denen die beiden neuen Stoßvorgänge in die Resonanzkurven einzutragen sind. Zur Berechnung der Resonanzverstimmung  $\Delta = E_n - E_i$  als Differenz zwischen Neutralisierungsarbeit  $E_n$  des Strahlions und Ionisierungsarbeit  $E_i$  des getroffenen Gasmoleküls wird man zuerst annehmen, daß beide Stoßpartner vor und nach dem Umladungsvorgang unangeregt sind. Daneben muß aber stets damit gerechnet werden, daß die Umladung sich zwischen irgendwelchen angeregten Zuständen der Stoßpartner vollzieht, und zwar bestehen nach Arbeit „XI“, Abschn. III, 2, vier grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten. Nach diesen Überlegungen kommen allerdings für das Folgende nur zwei von ihnen in Betracht, nämlich der damalige „Fall C“, bei dem die Strahlpartikel nach ihrer Neutralisation angeregt bleibt, und der „Fall D“, bei dem das beschossene Gasmolekül nicht nur ionisiert wird, sondern als Ion sofort auch noch eine Anregung erfährt. Jeder dieser beiden Fälle soll nach dem Resonanzprinzip dann mit größerer Wahrscheinlichkeit eintreten als die Umladung zwischen den Grundzuständen, wenn dadurch der Stoß unter einem kleineren Betrag von  $\Delta$ , also unter besserer Resonanz abläuft als beim Übergang zwischen Grundzuständen. Man hat also jetzt für jeden der beiden untersuchten Stoßprozesse — immer auch noch unter den beiden zur Entscheidung stehenden Annahmen einfacher und doppelter Umladung — je drei  $\Delta$ -Werte in Betracht zu ziehen, deren erster sich aus den unangeregten Anfangs- und Endzuständen ergibt, während man zur Berechnung der beiden andern an Hand der Termtafeln der Stoßpartner gemäß Fall C und D jeweils nach demjenigen Übergang zu suchen hat, bei dem abgegebene und aufgenommene Quantenenergie sich möglichst wenig voneinander unterscheiden. Hat man so die möglichen Werte  $\Delta$  eines Stoßvorgangs erst ermittelt, so muß sich übrigens, auch ohne daß man damit in die Resonanzkurven von „XI“ eingeht, bereits durch Vergleich ihrer Beträge ein

1) H. Kallmann u. B. Rosen, Ztschr. f. Phys. 61. S. 61. 1930.

erster Anhalt dafür gewinnen lassen, welcher von den erwogenen Fällen nach der Resonanzvorstellung die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. — Die Durchführung der  $\Delta$ -Berechnung liefert folgende Werte in Volt:

	$\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$		$\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$	
	einfache U.	doppelte U.	einfache U.	doppelte U.
ohne Anregung . . . .	a) +12,03	d) 0	g) +12,35	k) $-7 \pm 4$
Fall C . . . . .	b) $-4,29$	e) —	h) $-3,97$	l) $-18 \pm 4$
Fall D . . . . .	c) $-4,29$	f) —	i) $\pm 0$	m) —

Zur Gewinnung dieser Zahlen ist im einzelnen folgendes zu bemerken: a) Für die Ionisierung eines Ar zu  $\text{Ar}^+$  sind 15,69 Volt, eines  $\text{Ar}^+$  zu  $\text{Ar}^{++}$  27,72 Volt angenommen<sup>1)</sup>. Wegen der für die weiteren Fälle notwendigen Anregungsstufen des Ar und  $\text{Ar}^+$  vgl. Arbeit „XI“, Abschn. III, 2 und 6. — b), c) Den kleinstmöglichen Betrag  $\Delta$  liefert jeweils die Anregung des betreffenden  $\text{Ar}^+$ -Ions auf 16,32 Volt von seinem Grundzustand aus. — d) Wegen völliger Gleichheit der Partner handelt es sich hier um strenge Resonanz. — e), f) Diese Fälle brauchen nicht berechnet zu werden, da sie neben dem Fall strenger Resonanz unwahrscheinlich sind. — g) Für die Ionisierung von  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2^+$  sind 15,37 Volt angenommen<sup>1)</sup>. — h) Wieder ist die günstigste Anregungsstufe des  $\text{Ar}^+$  16,32 Volt über seinem Grundzustand. — i) Ein Termschema von  $\text{H}_2^+$  existiert nicht, da von diesem Ion bisher niemals ein Spektrum beobachtet wurde<sup>2)</sup>. Man kennt lediglich aus Elektronenstoßversuchen zwei Stufen, in denen  $\text{H}_2^+$  noch Anregungsenergie aufnehmen kann<sup>3)</sup>. Die eine von 18 Volt, vom Grundzustand des neutralen  $\text{H}_2$  aus gerechnet, besitzt geringe Anregungswahrscheinlichkeit und führt auch zu keinem günstigen  $\Delta$ . Sie scheidet daher hier aus. Die andere bedeutet einen Übergang des  $\text{H}_2$  unter gleichzeitiger Ionisation in den Zustand  $2p^2 \sum_u$ , bei dessen Erreichung sofort Dissoziation in  $\text{H} + \text{H}^+$  mit Abgabe erheblicher kinetischer Energie erfolgt. Der Vorgang setzt schwach ein, wenn man dem unangeregten  $\text{H}_2$ -Molekül 26 Volt zuführt, und wird deutlich mit 30 und mehr Volt. Bei Aufnahme von 27,72 Volt berechnet sich für die Resonanzverstimmung streng  $\Delta = 0$ . Diese Art der gleichzeitigen Anregung des entstehenden  $\text{H}_2^+$  ermöglicht also Umladungen unter geringen Verstimnungen, ja sogar unter völliger Resonanz. —

1) Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. IIIb. S. 871.

2) W. Weizel im Handb. d. Exp.-Phys. Erg.-Bd. 1. S. 13.

3) W. Bleakney, Phys. Rev. **35**. S. 1180. 1930.

k) Zweifache Ionisierung von  $H_2$  ist nur so möglich<sup>1)</sup>, daß die übrigbleibenden beiden H-Kerne unter einer Coulombschen Abstoßungsenergie von 18 Volt auseinanderfliegen. Zur Einleitung dieses Prozesses werden etwa 50 Volt vom Grundzustand des  $H_2$  aus benötigt mit einer gewissen Breite von nahezu  $\pm 4$  Volt wegen der auch bei Zimmertemperatur stets vorhandenen Kernschwingungen des  $H_2$ . — l) Den kleinstmöglichen Betrag  $\Delta$ , wenn Anregung des neutralisierten Strahlteilchens stattfinden soll, liefert die erste Stufe des Ar mit 11,49 Volt. — m) Hier wird eine Anregung des entstehenden  $H_2^{++}$ -Ions verlangt. Eine solche ist aber unmöglich, da das Ion keine Elektronen mehr besitzt und zudem spontan dissoziiert. — Es sei schließlich bemerkt, daß bei den in Frage stehenden Stoßvorgängen die Annahme des *gleichzeitigen* Eintretens von Fall C und D niemals zu einem günstigen  $\Delta$  führt.

Als Ergebnis der  $\Delta$ -Berechnung folgt zunächst für den zweiten Stoßvorgang,  $Ar^{++} \rightarrow H_2$ , daß doppelte Umladung überhaupt nicht unter geringer Resonanzverstimmung, d. h.  $|\Delta| < 3$  Volt, einfache dagegen nach i) unter sehr kleinen Verstimmungen bis zur vollen Resonanz selbst möglich ist und damit offenbar die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allerdings ist gerade für diesen Vorgang i) die gleichzeitige Aufnahme sehr großer Anregungsenergien notwendig (etwa 12 Volt), wodurch sein Auftreten — ebenfalls nach dem Resonanzprinzip — wieder unwahrscheinlicher wird. Beim Stoß  $Ar^{++} \rightarrow Ar$  gibt es umgekehrt keine einfache Umladung unter geringer Resonanzverstimmung, aber die doppelte Umladung ist nach d) unter strenger Resonanz möglich, scheint also nach den bisherigen Überlegungen der gewöhnliche Fall zu sein. — Trotzdem möchte man zunächst ungern an einen derartigen Vorgang glauben. Denn der gleichzeitige Austausch zweier Elektronen sollte doch viel unwahrscheinlicher sein als der eines einzelnen. Zudem hat man von den  $\alpha$ -Strahlen<sup>2)</sup> wie von doppelt positiven Kanalstrahlen<sup>3)</sup> her die sichere Erfahrung, daß einfache Umladungen in großer Anzahl vorkommen, während über doppelte unmittelbar nichts bekannt ist<sup>4)</sup>. — Solche Bedenken äußern sich denn auch bei den in der Einleitung zitierten Veröffentlichungen von Kallmann und Rosen, in denen unter anderm über massenspektroskopische Versuche zur Entscheidung

1) E. U. Condon, Phys. Rev. **35**, S. 658. 1930. Vgl. hierzu auch W. de Groot u. F. M. Penning im Handb. d. Phys. Bd. 23/1, S. 113 f.

2) Z. B.: H. Geiger im Handb. d. Phys. Bd. 22/2, S. 221 f.

3) Z. B.: R. Conrad, Phys. Ztschr. **31**, S. 888. 1930.

4) Allerdings sagt dies in Wirklichkeit für das vorliegende Problem gar nichts aus, da die Resonanzüberlegungen nur für viel kleinere Strahlgeschwindigkeiten gelten.

gerade der Frage berichtet wird, ob bei dem Stoß  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  einfache oder doppelte Umladung der gewöhnliche Fall ist. Während in der ersten Veröffentlichung die Entscheidung klar zugunsten der doppelten Umladung gefällt wird, heißt es in der kurz danach erschienenen zweiten unter größter Zurückhaltung: „Wegen der relativ geringen Intensität dieser Umladungen“ (gemeint sind die massenspektroskopisch verfolgten einfachen Umladungen), „möchten wir aber vermuten, daß doppelte Umladungen ebenfalls auftreten“. Genau so gelangt eine spätere Arbeit<sup>1)</sup>, die dem Umladungsvorgang bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  an Hand der Häufigkeit der im Strahl sich bildenden Neutralteilchen beizukommen versucht, obwohl einfache Umladungen kaum nachweisbar sind, nur zögernd zu dem Schluß, die Bildung der Neutralstrahlteilchen gehe „offenbar auch durch den gleichzeitigen Übergang von zwei Elektronen vor sich“. —

Nach diesen vorläufigen Versuchen einer Orientierung allein an Hand der möglichen  $\Delta$ -Werte soll nun der quantitative Vergleich der ermittelten Umladungsquerschnitte mit den Resonanzkurven von Arbeit „XI“ eine klare Entscheidung bringen. Hierzu ist in Abb. 3 die früher in „XI“, Abb. 9, für die Strahlenergie von 1024 eV gezeichnete empirische Resonanzkurve wiederholt. Ferner wurden den vorliegenden Abb. 1 und 2 jeweils bei dieser selben Strahlenergie, d. h. bei  $32 \sqrt{\text{eV}}$  (nicht  $\sqrt{\text{Volt}}$ !), die beiden möglichen Ordinaten entnommen und nach Maßgabe der obigen  $\Delta$ -Tabelle über den für sie denkbaren Werten der Resonanzverstimmung als Punkte ebenfalls in die Abb. 3 eingezeichnet. Die Ordnungsbuchstaben der  $\Delta$ -Tabelle sind zur leichteren Übersicht mit eingetragen. In Abb. 4 ist mit Benutzung von „XI“, Abb. 11, ganz dasselbe für die Strahlenergie von 196 eV ( $14 \sqrt{\text{eV}}$ ) durchgeführt. Die weiteren beiden Resonanzkurven von „XI“ konnten fortgelassen werden, da sie über die Beispiele von Abb. 3 und 4 hinaus nichts Neues liefern. — Erkennt man jetzt, was sicher richtig ist, den in Arbeit „XI“ im einzelnen diskutierten Resonanzkurven in ihren Hauptzügen allgemeine Gültigkeit zu, so ist die Frage, welche von den denkbaren Umladungsvorgängen die gewöhnlichen sind, leicht zu entscheiden.

Bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  gestaltet sich die Diskussion am einfachsten. In beiden Abb. 3 und 4 steht sowohl der Punkt a) wie der doppelte Punkt b), c) mit allen sonstigen Erfahrungen über Umladungsausbeuten in krassestem Widerspruch. Nur d) ist mit ihnen verträglich. Es geht also auf keinen Fall an (vgl. die  $\Delta$ -Tabelle!), aus den Messungen auf einfache Umladungen zu schließen, allein die Annahme doppelten

1) H. Kallmann, W. Lasareff u. B. Rosen, Ztschr. f. Phys. 76. S. 213. 1932.

Elektronenaustausch bleibt möglich. — Doppelter Elektronenaustausch zwischen  $\text{Ar}^{++}$  und  $\text{Ar}$  bedeutet aber Umladung unter strenger Resonanz, einen Vorgang, für den in Arbeit „X“ im Fall der Beteiligung einfach positiver Ionen ein einheitlicher Typ der Umladungskurve gefunden wurde, der von den Fällen mit Resonanzverstimmung wesentlich verschieden war. Sieht man sich also jetzt als weiteres Kriterium den Gesamtverlauf der Kurven von Abb. 1 genauer an, so zeigen sie gerade diese Form, nämlich gegen größere Geschwindigkeiten hin den theoretisch erwarteten gleichmäßigen,

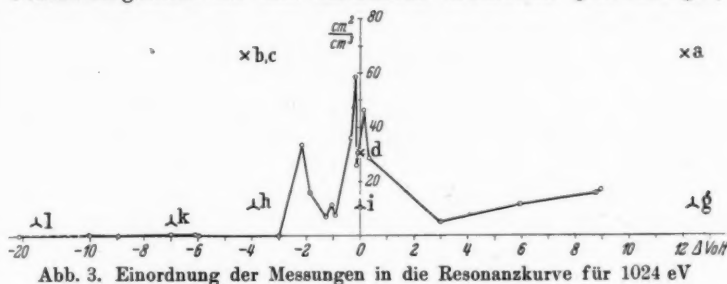


Abb. 3. Einordnung der Messungen in die Resonanzkurve für 1024 eV

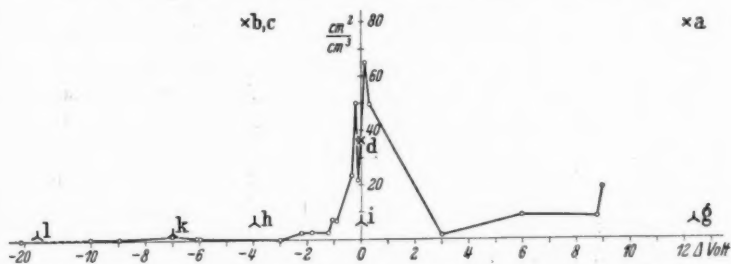


Abb. 4. Einordnung der Messungen in die Resonanzkurve für 196 eV

langsamen Abfall, dagegen bei geringen Geschwindigkeiten dasselbe Maximum mit nachfolgendem Abfall gegen kleinste Strahlenergien, das bei Stößen einfach positiver Ionen bisher noch nicht erklärt werden konnte. Die Kurvenform deutet also völlig auf Stöße unter strenger Resonanz, und dies heißt im vorliegenden Fall wieder auf doppelte Umladung. Allerdings muß man die Tatsache, daß die Umladungsausbeute offenbar auch bei zweifachem Elektronenaustausch genau denselben Charakter der Geschwindigkeitsabhängigkeit befolgt wie bei einfachem, umgekehrt auch als interessante Erfahrung verbuchen. Quantitativ mag das Maximum ungefähr bei 15–16  $\sqrt{\text{eV}}$  eintreten und liegt damit sicher bei größerer Geschwindigkeit als beim Stoß  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  mit 10  $\sqrt{\text{eV}}$  (vgl. „X“). — Die Werte, die sich

unter der Annahme doppelten Elektronenaustauschs für den Umladungsquerschnitt berechnen, passen ebenfalls gut zu den früheren Erfahrungen über strenge Resonanz. Man entnimmt der Abb. 1 folgende Zahlen, die gleich mit den analogen für  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  zusammengestellt werden mögen:

	$\text{cm}^2 / \text{cm}^3$ bei			
	1024	484	196	64 eV
$\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$ . . .	30	34	36	33
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ . . .	70	77	85	85

Im allgemeinen lieferten die Stöße mit strenger Resonanz nach „X“ oder auch „XI“, S. 325, recht erhebliche Umladungsausbeuten, die allerdings von Fall zu Fall noch stark voneinander abwichen. Die Werte für  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  liegen etwas über  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Sie sind damit zwar nur knapp halb so groß als diejenigen von  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ , aber doch immer noch größer als diejenigen von  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2$  und fallen damit in den Bereich der Erfahrung.

Insgesamt kann man sagen, daß beim Stoß  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  alle verfügbaren Merkmale zusammengekommen zwingend auf Umladung unter *doppeltem* Elektronenaustausch hinweisen, der hiernach trotz der zuerst aufgeworfenen Bedenken sicher für reell zu halten ist. Einfache Umladung scheint daneben, da kein Anzeichen auf Mischung beider Vorgänge deutet, nur äußerst selten vorzukommen. Daher dürfte die untere Kurve von Abb. 1, die ja unter der Voraussetzung doppelten Elektronenaustauschs berechnet ist, den Umladungsquerschnitt auch quantitativ sehr nahe richtig wiedergeben.

Bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$  kann man von vornherein die Punkte h) und l) als sicher unvereinbar mit den Resonanzkurven von Abb. 3 und 4 aus der Betrachtung ausscheiden. Bei Fall k) erhebt sich die Resonanzkurve für 196 eV (Abb. 4) recht nahe bis zu dem eingezeichneten Punkt. Beachtet man aber, daß diese Erhebung selbst eine Ausnahme darstellt, daß ferner wegen der Kernschwingungen des  $\text{H}_2$  der Punkt k) in Einzelfällen auch um Beträge bis zu 4 Volt nach rechts oder links verschoben sein kann, so verschwindet diese nahe Übereinstimmung, die bei 1024 eV (Abb. 3) ohnehin nicht vorhanden ist. Auch dieser Fall kommt daher wohl nicht ernsthaft in Betracht. Mit der Ausscheidung von k) und l) ist aber bereits gezeigt, daß doppelte Umladung bei diesem Stoßprozeß keine wesentliche Rolle spielen kann. Es fragt sich nur noch, ob einfache Umladung ohne oder mit Anregung nach g) oder i) den gewöhnlichen Vorgang darstellt. Der Fall j) hat den Vorteil für sich, daß er, falls das ge-

troffene  $H_2$  insgesamt 27,72 Volt aufnimmt, zur vollständigen Resonanz führt. Aber die gemessene Umladungsordinate paßt unter dieser Voraussetzung in Abb. 3 wie 4 gleich schlecht zur Resonanzkurve. Nimmt man an, daß 1 Volt mehr aufgenommen wird, was durchaus sinnvoll ist, da dieser Vorgang wenigstens bei Elektronenstoßversuchen mit wachsender Energieaufnahme wahrscheinlicher wird (vgl. S. 348), so fällt der Punkt i) in beiden Abbildungen, jetzt bei  $\Delta = -1$ , gut mit den Resonanzkurven zusammen. Trotzdem halte ich auch diesen Fall nicht für den gewöhnlichen, da er, wie schon gesagt, die Aufnahme einer sehr großen Anregungsenergie im entstehenden  $H_2^+$ -Ion zur Voraussetzung hat, die nach theoretischen Überlegungen den Vorgang wieder unwahrscheinlicher macht.

Der einzige Fall, der wirklich ohne jeden Vorbehalt mit den Resonanzkurven verträglich zu sein scheint, ist g). Dieser Stoß läuft zwar durchaus nicht unter guter Resonanz, sondern mit einem großen Überschuß von innerer Energie ab. Die einfache Resonanzvorstellung billigt ihm deshalb zwar keine wesentliche Wahrscheinlichkeit zu. Aber in Wirklichkeit geben gerade solche Stöße noch zu ganz erheblichen Umladungsausbeuten Anlaß, wie die in den Resonanzkurven von „XI“ enthaltene experimentelle Erfahrung bis zu Verstimmungen von etwa  $+9$  Volt beweist. Duffendack und Gran<sup>1)</sup> haben übrigens genau dieses selbe Verhalten, wenn auch nicht bis zu so großen Verstimmungen, auf spektroskopischem Weg erschlossen. Man muß ferner beachten (vgl. „XI“, Abschn. III, 6), daß der in Abb. 4 so sehr herausfallende rechte Endpunkt der ausgezogenen Resonanzkurve sich auf den Stoß  $He^+ \rightarrow N_2$ , einen Vorgang bezieht, bei dem das beschossene und zum Ion gewordene  $N_2$  — entgegen der Annahme der Zeichnung — offenbar noch einen erheblichen Betrag von Anregungsenergie aufnimmt, so daß die zugehörige Abszisse  $\Delta$  in Wirklichkeit sehr viel kleiner angesetzt und der Punkt entsprechend weiter links eingezeichnet werden müßte. Er ist deshalb am besten völlig aus der Betrachtung auszuschließen. Dann sind aber die Punkte g) in beiden Abb. 3 und 4 sogar recht gut mit den bis 12 Volt verlängerten Resonanzkurven verträglich. Die Umladung mit 12,35 Volt Energieüberschuß widerspricht also den bisherigen Erfahrungen in keiner Weise. Sie ist ferner im Gegensatz zu den anderen Fällen nicht an die Aufnahme irgendeiner weiteren Anregungsenergie geknüpft, die sie wieder unwahrscheinlicher machen würde. Allem Anschein nach ist sie also wirklich der von der Natur bevorzugte Vorgang. — Mit der Prüfung der Form der ganzen Um-

1) O. S. Duffendack u. W. H. Gran, Phys. Rev. 51. S. 804. 1937.

ladungskurve, die bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  eine weitere Bestätigung lieferte, läßt sich hier wenig anfangen, da sie einerseits durch die geringe Zahl von Meßpunkten nicht genügend feststeht. Andererseits sind die in „XI“, Abschn. II, zusammengestellten bekannten Kurven der Umladung mit Resonanzverstimmung oft bei geringer Änderung von  $\Delta$  schon so sehr verschieden voneinander, daß selbst bei bekannter Kurvenform vorläufig wenig daraus zu schließen wäre.

Zusammenfassend darf man feststellen, daß bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$  die — an sich geringe — Umladung vielleicht nicht auf ganz so einheitlichem Weg abläuft wie bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$ . Doppelter Elektronenaustausch ist hier zwar ganz unwahrscheinlich, aber für einfachen bleiben zwei Möglichkeiten bestehen. Der größte Teil der umladenden Stöße dürfte unter großem Überschuß innerer Energie ablaufen, g). Ein Rest geht aber möglicherweise bei sehr geringer Resonanzverstimmung unter Aufnahme einer größeren Anregungsenergie im entstehenden  $\text{H}_2^+$  vor sich, i). Da sich diese beiden Vorgänge auf einfache Umladung beziehen, so gibt die obere der Kurven von Abb. 2, die ja unter Annahme dieses Falles berechnet ist, den Umladungsquerschnitt auch quantitativ sehr nahe richtig wieder.

Daß bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  trotz der geäußerten Bedenken doppelte Umladung die Regel ist, zeigt nur die überlegene Wahrscheinlichkeit, die für Umladungsvorgänge unter exakter Resonanz bestehen muß. Vermutlich würden Stöße anderer doppelt positiver Ionen gegen ihr eigenes Gas genau so verlaufen, während in allen sonstigen Fällen die Verhältnisse selten so günstig liegen dürften. Unter schlechteren Resonanzbedingungen wird aber sicher eine einfache Umladung wahrscheinlicher stattfinden als eine doppelte.

## II. Wirkungsquerschnitte

### 1. Wirkungsquerschnitt bei $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$

Die Messungen des gesamten Wirkungsquerschnitts geschahen wieder nach der öfter angewandten Methode, die in Arbeit „I“ beschrieben wurde. Im Gegensatz zur Umladung trägt hier die Untersuchung *doppelt* positiver Ionen keine besonderen Schwierigkeiten in das Verfahren hinein. Streuung, Geschwindigkeitsverlust und völlige Neutralisierung werden wie bei einfach positiven Ionen auch bei  $\text{Ar}^{++}$  selbstverständlich als Wechselwirkungen registriert. Aber auch der neuartige Vorgang, daß  $\text{Ar}^{++}$  nur *ein* Elektron einfangen und dann als einfach positives Strahlteilchen weiterfliegen kann, entgeht der Messung nicht. Denn auch diese Ladungsänderung zieht sofort im Magnetfeld eine neue Kreisbahn von verändertem

Krümmungsradius nach sich, wodurch das Teilchen ebenfalls aus dem unbeeinflussten Strahl ausgeschieden wird.

Die Ergebnisse solcher Messungen an  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  zeigt die Abb. 5. Der Wirkungsquerschnitt nimmt hiernach ganz ähnlich

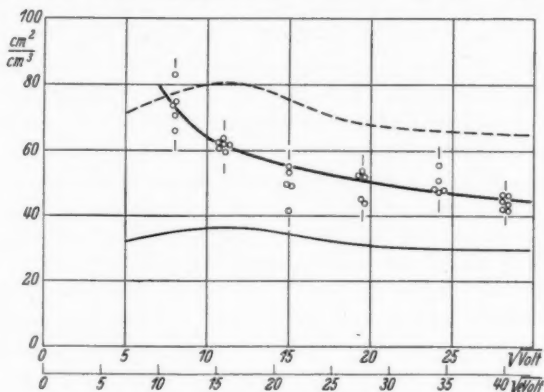


Abb. 5. Wirkungsquerschnitt bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$

wie bei  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  (vgl. „X“) mit wachsender Strahlenenergie monoton ab und bleibt durchweg etwa halb so groß wie derjenige von  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ . Man findet also eine Geschwindigkeitsabhängigkeit von genau demselben Typ, wie er allgemein für Stöße bei strenger Resonanz bekannt ist („X“), während die Vorgänge mit Resonanzverstimmung vielfach zu ganz anderen Kurvenformen führen (vgl. „III“ und vor allem „XII“). Man würde also auch ohne Kenntnis der im vorangehenden Kapitel I besprochenen Zusammenhänge durch die Wirkungsquerschnittsmessungen zu der Vermutung geführt, daß beim Stoß  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  die Umladung in der Mehrzahl der Fälle unter strenger Resonanz und daher mit doppeltem Elektronenaustausch vor sich geht.

Am nachdrücklichsten wird aber die Richtigkeit dieser Behauptung dadurch gestützt, daß man die beiden Umladungskurven, die in Abb. 1 unter der Voraussetzung einfachen und doppelten Elektronenaustauschs gewonnen waren, quantitativ mit den Wirkungsquerschnittsmessungen vergleicht. Sie sind zu diesem Zweck dünn in die Abb. 5 mit eingetragen. Man sieht sofort, daß die obere (gestrichelte) Umladungskurve, die einfachem Elektronenaustausch entspricht, neben der Kurve des gesamten Wirkungsquerschnitts sicher falsch sein muß. Denn sie kann als ein Teil der Gesamtwirkung diesen unmöglich übertreffen. — Daß meine Meßverfahren

an sich die Querschnitte der gesamten Wechselwirkung und der Umladung im richtigen Verhältnis liefern, war seit Arbeit „VI“, Abschn. IV, 1, gewährleistet. Zahlreiche Beispiele dafür finden sich z. B. in „XII“. — Es ist also auch von dieser Seite aus gesehen völlig unmöglich, daß der Stoß  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  rein unter einfachem Elektronenaustausch verläuft. Die untere der Umladungskurven und damit die Annahme reiner doppelter Umladung fügt sich dagegen ohne Zwang dem Bild der Gesamtwirkung ein, wobei die zwischen Wirkungsquerschnitt und Umladung verbleibende Differenz wie gewöhnlich als Streuung zu deuten wäre (vgl. „IV“, Abschn. I, 1). Freilich besteht außerdem immer noch die Möglichkeit, einen gewissen Prozentsatz einfacher Umladungen neben den doppelten anzunehmen und dadurch die wahre Umladungskurve von unten her bis an die Wirkungsquerschnittskurve heranzurücken. Dadurch würde jedoch wieder der Streuanteil unwahrscheinlich eingeeengt. Wenn dieser beim Stoß  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  (vgl. „X“, Abb. 7, bei der allerdings noch die  $Q^+$ -Kurve durch  $Q_U$  zu ersetzen ist),  $30 \text{ cm}^{-1}$  und mehr betrug, so darf man wohl auch hier einen wesentlich von Null verschiedenen Betrag erwarten. Ein solcher wird aber um so mehr erreicht, je niedriger die Umladungskurve verläuft, eine je geringere Beteiligung einfacher Umladungen man also annimmt. So deuten auch diese Überlegungen auf das schon im vorigen Kapitel erschlossene Ergebnis, daß sogar die überwiegende Zahl der umladenden Stöße unter doppeltem Elektronenaustausch abläuft.

## 2. Wirkungsquerschnitt bei $\text{Ne}^{++} \rightarrow \text{Ne}$

In der nachfolgenden Abb. 6 sind auch noch einige Wirkungsquerschnittsmessungen an dem Stoßvorgang  $\text{Ne}^{++} \rightarrow \text{Ne}$  wiedergegeben. Diese Untersuchung macht allerdings viel größere Schwierigkeiten als das Arbeiten mit  $\text{Ar}^{++}$ , da die Erzeugung von  $\text{Ne}^{++}$ -Ionen im Gas durch Elektronenstoß zu weit geringerer Ausbeute führt als bei  $\text{Ar}^{++}$ . Man muß schon die Reserven der Apparatur in Anspruch nehmen, um wenigstens bei größeren Strahlgeschwindigkeiten noch brauchbare Intensitäten zu erhalten. — Es ergeben sich Querschnittswerte, die überall knapp den vierten Teil des Wirkungsquerschnitts von  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}$  betragen („X“). Ihre Geschwindigkeitsabhängigkeit deutet, soweit sie durch die wenigen Messungen als gesichert gelten kann, wieder auf einen Vorgang unter strenger Resonanz. Genau wie bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  mag demnach auch hier doppelter Elektronenaustausch den gewöhnlichen Umladungsvorgang darstellen. Zahlenmäßig bleiben die Ausbeuten allerdings bestimmt beträchtlich hinter denen von  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  zurück.

Untersuchungen mit  $\text{He}^{++}$ -Ionen waren nicht möglich, vor allem deswegen, weil ihre spezifische Ladung mit derjenigen von  $\text{H}_2^+$ -Ionen praktisch völlig zusammenfällt. Da die Versuchsanordnung nach „III“ unter dem Einfluß der Glühelktronenemission

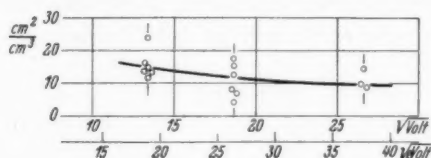


Abb. 6. Wirkungsquerschnitt bei  $\text{Ne}^{++} \rightarrow \text{Ne}$

ständig von selbst als Verunreinigung einen schwachen Strom von Wasserstoffionen liefert, würde die äußerst geringe Intensität von  $\text{He}^{++}$ -Strahlen, die man auch mit größten Mitteln nur erzeugen kann, trotz magnetischer Strahlanalyse durch den Wasserstoff völlig verdeckt worden sein.

#### Zusammenfassung

I. Mit bekanntem Meßverfahren wurden die Stoßvorgänge  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  und  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$  auf Umladung untersucht.

Um aus den Meßergebnissen Stoßquerschnitte berechnen zu können, müßte man bereits vorher wissen, ob bei einem Zusammenstoß nur ein oder gleichzeitig zwei Elektronen ausgetauscht werden. Dies ist aber selbst noch eine unbeantwortete Frage. — Zu ihrer Klärung werden aus den Meßwerten zunächst rein formal unter diesen beiden Voraussetzungen Umladungsquerschnitte berechnet (I, 1, 2), die sehr verschieden ausfallen. Dann wird versucht, welche von diesen Werten sich in die früher aus vielen anderweitigen Messungen abgeleiteten „Resonanzkurven“ zwanglos einordnen lassen, die die Umladungsausbeuten verschiedener Stoßvorgänge in Abhängigkeit von der zugehörigen Resonanzverstimmung wiedergeben. Zur Auffindung der Abszissen, bei denen die neuen Stöße einzutragen sind, ist eine genaue Analyse der Möglichkeiten der Umladung mit und ohne Anregung der Partner an Hand ihrer spektroskopischen Term tafeln nötig. Man erhält folgende Ergebnisse (I, 3):

1. Für  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  ist mit der in den Resonanzkurven enthaltenen Erfahrung allein die Annahme der Umladung mit Übertragung zweier Elektronen unter strenger Resonanz verträglich. Da auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Umladungsquerschnitts völlig den Fällen strenger Resonanz entspricht, während sie mit den unter Resonanzverstimmung gefundenen im Widerspruch steht,

so darf man sicher sein, daß hier die Umladung in der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle unter doppeltem Elektronenaustausch vor sich geht.

2. Bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{H}_2$  sprechen die Merkmale gegen doppelten aber für einfachen Elektronenaustausch. Dabei scheint der Hauptteil der umladenden Stöße ohne, der Rest mit Anregung des einen Stoßpartners abzulaufen.

Neben der Umladung werden bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  einige zu ihrer Auswertung notwendige Beobachtungen über *Ionisation* mitgeteilt (I, 2).

II. Von den Stößen  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  und  $\text{Ne}^{++} \rightarrow \text{Ne}$  werden nach bekanntem Verfahren Messungen des gesamten Wirkungsquerschnitts durchgeführt (II, 1, 2). Beide Vorgänge liefern Geschwindigkeitsabhängigkeiten, wie sie für Stöße unter strenger Resonanz bekannt sind. Bei  $\text{Ar}^{++} \rightarrow \text{Ar}$  zeigt der Vergleich der obigen Umladungsmessungen mit den Wirkungsquerschnitten, daß Umladung rein unter einfachem Elektronenaustausch gänzlich unmöglich ist. Dagegen wird die Annahme des Teils I, daß hauptsächlich doppelte Umladungen stattfinden, erneut gestützt.

Auch diese neuen Untersuchungen verdanken ihr Gelingen der freundlichen Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft und der Linde-A.-G.

Karlsruhe (Baden), Technische Hochschule.

(Eingegangen 3. November 1938)

## **Elastizitätsmessungen an Alkalimetall-Einkristallen in tiefer Temperatur\*)**

**Von Ottmar Bender**

(Mit 9 Abbildungen)

1. *Zweck der Untersuchung.* Elastische Eigenschaften von Alkalimetallen wurden bisher nur an polykristallinen Proben untersucht. Bridgman<sup>1)</sup>, Richards<sup>2)</sup> und Protz<sup>3)</sup> haben die Kompressibilität, Protz auch deren Temperaturkoeffizienten gemessen. Dehnungs- und Drillungsmessungen wurden von Banerji<sup>4)</sup> an gepreßten Drähten vorgenommen. Messungen an Einkristallen waren aus folgenden Gründen von Interesse: Bisherige Untersuchungen zeigten, daß die Richtungsabhängigkeit der Elastizität bei den kubisch kristallisierenden Metallen im periodischen System von rechts nach links zunimmt. Daher waren für die Alkalimetalle besonders große Werte der elastischen Anisotropie zu erwarten. Ferner war es, während vorliegende Arbeit im Gange war, K. Fuchs<sup>5)</sup> gelungen auf Grundlage der Arbeiten von Wigner und Seitz die Hauptelastizitätsmoduln der Alkalimetalle theoretisch zu berechnen, und es war wünschenswert seine Ergebnisse am Experiment zu prüfen. Endlich war zu erwarten, daß die Kenntnis der elastischen Konstanten einen tieferen Einblick in die Gründe gestattet, die die Abweichungen im Verlauf der spezifischen Wärme der Alkalimetalle von der Debyeschen Theorie verursachen.

2. *Meßverfahren.* Von kreiszylindrischen Einkristallstäben bekannter Orientierung wurden die Drillungs- und Biegungsmoduln statisch aus Entlastungsmessungen bestimmt und aus diesen Moduln unter Heranziehung der schon bekannten Kompressibilität mittels der Gleichungen von Voigt<sup>6)</sup> die Hauptelastizitätsmoduln berechnet. Gemessen wurden Na und Li bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs, K bei der des Stickstoffs. Die Apparatur gestattete, im Gange einer einzigen Messung die Moduln  $s'_{ij}$ ,  $s'_{33}$  und den Modul  $s'_{34}$ , der Biegung und Drillung verknüpft, zu bestimmen.

3. *Meßanordnung.* Die Meßanordnung vereinigt zweckentsprechend modifizierte Leitgedanken der Apparaturen von Grüneisen und

\*) D 4, gekürzt. Die Ergebnisse an Na wurden in der Sitzung des Gauvereins Hessen d. Dtsch. Phys. Ges. vom 22. Febr. 1936 vorgetragen.

Sckell<sup>6)</sup>, von Goens<sup>7)</sup> und von Kirchhoff<sup>10)</sup>, nämlich die horizontale Anordnung der Probe in einem Kältebad, die an Stäbchen aus dem Bade herausragenden Ablesespiegel, die cardanischen Gelenke, in denen die Stäbchen zwecks freier Ausbiegung gefaßt werden, und die gleichzeitige Beobachtung von Drillung und Biegung mit derselben optischen Einrichtung.

Im wesentlichen besteht die Apparatur aus einer Vorrichtung zum Einspannen der Probe in horizontaler Lage derart, daß sie sich ohne Hemmung verbiegen und drillen kann, einer Wanne zur Aufnahme des Kältebades, Vorrichtungen zum Belasten der Probe mit bekannten Drillungs- und Biegemomenten und einer optischen Einrichtung zum Messen der dadurch bewirkten Deformationen.

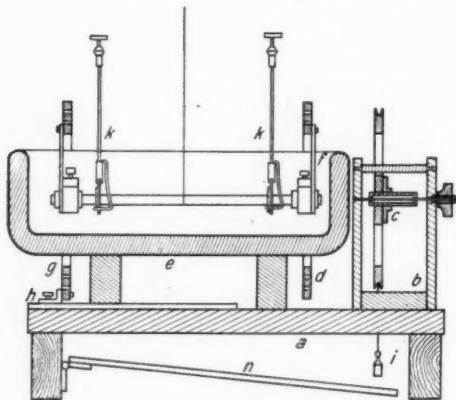


Abb. 1. Längsschnitt

Abb. 1 stellt einen Längs- und Abb. 2 einen Querschnitt der Apparatur dar. Auf einer Grundplatte (a) steht der Lagerbock (b) des Torsionsrades (c). Die Achse des Torsionsrades ist eine horizontal ausgespannte Stahlsaite, auf der sich das Rad etwas verschieben kann. Das Rad trägt ein cardanisches Ringgelenk (d\*) von solcher Weite, daß der innerste Ring die Wanne (e) mit dem Kältebad mit soviel Spielraum umschließt, daß auch bei stärkerer Rauheifbildung die freie Beweglichkeit der Ringe gewährleistet bleibt. Eine Speiche aus Neusilber (f) ist an dem innersten Ring angeschraubt und stellt, von oben in die Wanne eintauchend, die Verbindung zwischen dem Gelenk und dem einen Ende des Stabes her, der in dem Kältebad koaxial zum Torsionsrad gelagert ist. Das andere Ende wird von einem gleichgebauten Gelenk (g) gehalten, das auf einem Schlitten (h) der Grundplatte sitzt. Gewichtsstücke (i), die an einem Faden am Torsionsrad hängen, bewirken die Torsionsbelastung. Das Biegemoment wird durch einen mit Gewichten ein-

\*) Die Verbindungsstangen sind in Abb. 1 nicht sichtbar.

seitig belasteten Wagebalken (*j*) ausgeübt, dessen anderes Ende mittels einer Fadenschlinge an der Mitte des Stabes vertikal nach oben zieht. Auf dem Stab ist durch 2 Spiegelhalter (*k*) eine Meßstrecke abgegrenzt. Die Spiegel (1,5 cm Durchmesser) sitzen auf Quarzglasstäbchen, so daß sie aus dem Bereich

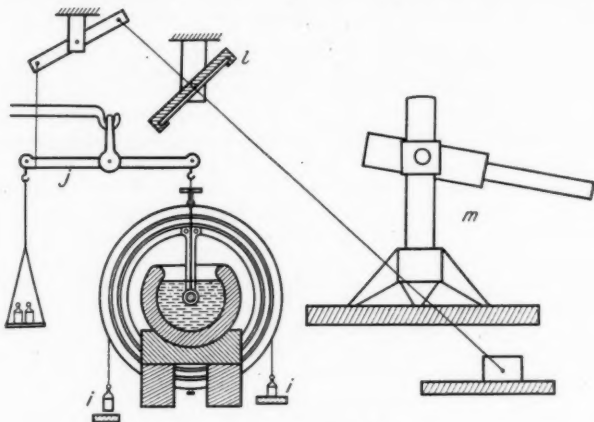


Abb. 2. Querschnitt

der kalten Luft herausragen. Quarzglas wurde verwendet, weil es sich bei Temperaturschwankungen nicht merklich verbiegt. Die Ebenen der Spiegel stehen horizontal. Dadurch wird erreicht, daß nicht nur die Drillung, sondern auch die Biegung in der Vertikalebene sich als Wandern des Spiegelbildes der Skala äußert. Der für die Ablesung unbequeme vertikale Strahlengang wird durch einen großen Oberflächenspiegel (*l*) über dem Apparat in den bequemer horizontalen umgewandelt. Im Beobachtungsfernrohr (*m*) erblickt man zwei sich kreuzende Skalen, deren Wandern in vertikaler Richtung die Drillung, in horizontaler die Biegung mißt. Zum Zwecke erschütterungsfreier Drillung und Biegung vom Beobachtungsplatze aus bewährte sich die aus Abb. 2 ersichtliche Hebelübertragung.

Da Abweichungen der Proben von der kreiszylindrischen Form leicht Fehler verursachen, wurden die Stäbe in vier um je 90° verschiedenen Lagen gemessen. Eine zu diesem Zweck leicht lösbare Verbindung zwischen Stab

und cardanischen Ringen wird durch Spannköpfe auf den Stabenden einerseits und durch Spannfüter an den Speichen andererseits hergestellt (Abb. 3). Ein solcher Spannkopf (*c*) ist ein Hohlzylinder aus Aluminium, der auf das Stabende geschoben, mit einem bei tiefer Temperatur festen, aber nicht spröden Kohlenwasserstoff festgefroren und mittels einer Madenschraube gesichert wird.

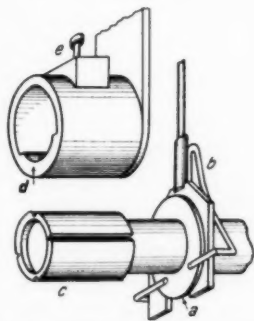


Abb. 3. Einspannvorrichtung und Spiegelhalter

In siedendem Stickstoff besitzt Pentan, in siedendem Sauerstoff Pentan mit etwas Paraffinöl die geforderten Eigenschaften. Im Abstand von je  $90^\circ$  sind in den Zylinder Längsnuten eingefräst. Der Zylinder paßt in eine Lagerschale (*d*) des Spannfutters. Er wird auf dieser Schale gedreht, bis sich eine der Nuten gerade oben befindet. Dann wird durch eine Schraube (*e*), die beim Anziehen in die Nute eingreift, der Zylinder gegen die Lagerschale gepreßt. Man erreicht so, daß der Stab im Innern des Bades nur um Winkel von  $90^\circ$  gedreht und zentriert werden kann. Auch die Spiegelhalter sind leicht lösbar ausgebildet. Auf den Stab werden 2 gutsitzende Metallscheibchen (*a*) von etwa 0,8 mm Dicke aufgestreift, mit einem Kohlenwasserstoff festgeklebt und daran die Spiegelhalter (*b*) durch angelötete Federn festgeklemmt, nachdem der Stab bereits im Kältebad eingebaut ist. Eine entsprechend gebogene Zange ermöglicht es, die Federn von oben her zu spreizen. Mittels eines einfachen Kugelgelenks zwischen Quarzstäbchen und Spiegelfassung werden die Spiegel horizontal gestellt. Die Gelenkkugel wird in ihrer Pfanne mit etwas erwärmtem Pizein fixiert.

Torsionsrad und cardanische Ringe bestehen aus Aluminium, die Wanne für das Bad ist aus einer Korkmasse angefertigt und mit mehreren Lagen schellackiertem Papier gedichtet. Die Wärmeisolation war recht zufriedenstellend. Dies ist sehr wichtig, da bei stark siedendem Bade die Spiegel unaufhörlich zittern.

4. *Auswertung der Messungen.* Den Rechnungen wird ein mit dem Stab fest verbundenes Koordinatensystem  $x' y' z'$  zugrunde gelegt, das gegeben ist durch die Stabachse als  $z'$ -Achse, die dazu rechtwinklige Horizontale als  $y'$ - und die Vertikale als  $x'$ -Achse. Dann ist nach Goens<sup>7)</sup> der Zusammenhang zwischen den Deformationen, den Stababmessungen, den Belastungen und den Moduln gegeben durch die Gleichungen:

$$(1) \quad \frac{\pi r^4 \cdot \vartheta}{2l} = s' g \cdot N - (s'_{34} M + s'_{35} L),$$

$$(2a) \quad \frac{\pi r^4}{2 \varrho_{x' z'}} = -2 s'_{33} M + s'_{34} N,$$

$$(2b) \quad \frac{\pi r^4}{2 \varrho_{y' z'}} = 2 s'_{33} L - s'_{35} N.$$

Dabei bedeuten  $L$  und  $M$  die Komponenten des Biegemomentes in der  $y' z'$ - bzw. in der  $x' z'$ -Ebene,  $N$  das Drillmoment, und  $\varrho_{x' z'}$  und  $\varrho_{y' z'}$  die Krümmungsradien in der  $x' z'$ - bzw. in der  $y' z'$ -Ebene,  $r$  den Radius der Probe,  $l$  die Meßstrecke,  $\vartheta$  den Winkel der Verdrehung der Endquerschnitte gegeneinander. Die Gleichungen gelten für einen wie im Fall der Drillung längs der Achse gleichmäßig deformierten Stab. Ändert sich dagegen wie im Fall der Biegung die Deformation längs der Achse, so gelten die Gleichungen nur für verschwindend kleine Meßstrecken. Wir ersetzen dann  $\vartheta/l$  durch  $d\vartheta/dz'$  und, da nur Winkeländerungen beobachtet werden,  $\varrho$  durch

$dz/dv$ , wobei  $dv$  den Neigungswinkel zweier Querschnitte im Abstand  $dz'$  bedeutet. So ergeben sich im Falle der Biegung in der  $x'z'$ -Ebene aus (1) und (2a):

$$(3) \quad \frac{\pi r^4 \cdot d\vartheta}{2 dz'} = -s'_{34} M, \quad \left| \quad (4) \quad \frac{\pi r^4 \cdot dv_{x'z'}}{2 dz'} = -2s'_{33} M. \right.$$

Wir nennen die beim Biegeversuch an der Stabmitte vertikal nach oben ziehende Kraft  $P$  (Abb. 4). Das Biegemoment im Abstand  $z'$  von dem cardanischen Ring (Schneide) der betreffenden Stabhälfte beträgt dann:

$$M(z') = \frac{P}{2} \cdot z'.$$

Mit diesem Wert erhält man durch Integration:

$$\frac{2\pi r^4 \cdot \vartheta}{P} = -s'_{34} \cdot \left( \frac{S^2}{2} - a^2 - b^2 \right),$$

$$\frac{\pi r^4 \cdot v_{x'z'}}{P} = -s'_{33} \cdot \left( \frac{S^2}{2} - a^2 - b^2 \right),$$

wobei  $S$  den Abstand der „Schneiden“ und  $a$  und  $b$  deren Abstände von den Enden der Meßstrecke bedeuten.

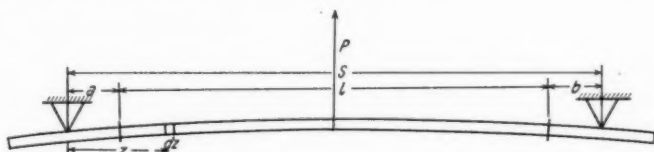


Abb. 4. Beanspruchung des Stabes auf Biegung

Wir erhalten also:

Im Falle der Drillung

$$(5) \quad s'g = \frac{\pi r^4 \cdot \vartheta}{2l \cdot N},$$

$$(6) \quad s'_{34} = \frac{\pi r^4 \cdot v_{x'z'}}{2l \cdot N},$$

Im Falle der Biegung

$$(7) \quad s'_{33} = - \frac{\pi r^4 \cdot v_{x'z'}}{P \cdot \left( \frac{S^2}{2} - a^2 - b^2 \right)},$$

$$(8) \quad s'_{34} = - \frac{2\pi r^4 \cdot \vartheta}{P \cdot \left( \frac{S^2}{2} - a^2 - b^2 \right)}.$$

Wird nun der Stab und damit auch das Koordinatensystem um  $90^\circ$  gedreht, so vertauschen  $x'$  und  $y'$  ihre Rollen. Man mißt nun die Moduln  $s'_g$ ,  $s'_{33}$  und  $s'_{35}$ . Aus den von der zufälligen Lage des Achsensystems in bezug auf die kristallographischen Achsen abhängigen Moduln gewinnt man den gegen eine Drehung um die  $z'$ -Achse invarianten Modul  $\bar{s}'_{34}$  nach Goens<sup>7)</sup> durch die Beziehung:

$$\bar{s}'_{34} = \sqrt{s'^2_{34} + s'^2_{35}}.$$

Man erhält  $\bar{s}_{34}$  also auf zwei Weisen, einmal aus der die Drillung begleitenden Biegung, ein anderes Mal aus der die Biegung begleitenden Drillung. Da ein Stab allein also 3 unabhängige Moduln liefert, das kubische System auch nur 3 Hauptelastizitätsmoduln hat, so dürfte in günstigen Fällen ein Stab genügen, um alle Hauptmoduln eines kubisch kristallisierenden Stoffes festzulegen.

5. *Bestimmung der Hauptelastizitätsmoduln.* Aus den Moduln  $s'_{ik}$  und der für polykristallines Material schon bekannten Kompressibilität  $\kappa$  werden die Hauptelastizitätsmoduln bestimmt mittels der von Voigt und von Goens<sup>9)</sup> aufgestellten Gleichungen:

$$(9) \quad s'_g = s_{44} + 4A \cdot f,$$

$$(10) \quad s'_{33} = s_{11} - 2A \cdot f,$$

$$(11) \quad \bar{s}_{34}^2 = 4A^2 \cdot [\gamma_1^6 + \gamma_2^6 + \gamma_3^6 - (\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4)^2],$$

$$(12) \quad \kappa = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

Dabei bedeuten die  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  die Richtungskosinus der Stabachse in bezug auf die kristallographische Hauptachse,

$$A = s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}$$

die absolute Anisotropie und  $f = \gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_3^2 \gamma_1^2$  eine Orientierungsfunktion. Bildet man die Summe  $\sigma = s'_g + 2s'_{33}$ , dann erhält man unabhängig von der Orientierung für jeden Kristallstab desselben Materials den gleichen Wert  $\sigma = s_{44} + 2s_{11}$ . Mit den bei der Messung auftretenden Größen ergibt sich:

$$\sigma = \pi r^4 \cdot \left( \frac{\vartheta}{2lN} - \frac{2\nu x'y'}{P \cdot \left( \frac{S^2}{2} - a^2 - b^2 \right)} \right).$$

Die in diesem Ausdruck auftretenden Winkel  $\vartheta$  und  $\nu$  werden aus einer großen Anzahl Einzelmessungen gemittelt, so daß deren Fehler keine größere Streuung von  $\sigma$  verursachen können.  $N$  und  $P$  kommen als Fehlerquellen nicht in Frage. Die Strecke  $l$  ist durch die aufgesetzten Scheiben auf etwa 1% definiert. Wie dann eine Fehlerbetrachtung zeigt, bleibt als Hauptursache für größere Streuung von  $\sigma$  der Faktor  $r^4$ . Direkte Dickenmesser ergaben nämlich wegen der Weichheit der Alkalimetalle und wegen der unglatten Oberflächen unsichere Stabdurchmesser. Auch die aus Gewicht und Dichte erhaltenen Werte konnten durch anhaftende Reste von Xylol, unter dem die Stäbe aufbewahrt wurden, gefälscht sein. Deshalb wurde aus allen Meßreihen, auch solchen mit unbekannter Orientierung, ein Mittelwert  $\bar{\sigma}$  gebildet und die  $s'_{ik}$  der einzelnen Stäbe anteilmäßig so geändert, daß sich für jeden Stab dieser

Mittelwert  $\bar{\sigma}$  ergab. Die korrigierten  $s'_{ik}$  wurden in ein Koordinatensystem als Funktion von  $f$  eingetragen. Die beiden durch diese Punkte gelegten Geraden bestimmen durch ihre Schnittpunkte mit der Ordinatenachse  $s_{11}$  und  $s_{44}$  und durch ihre Steigung die Anisotropie A (vgl. Abb. 5 und 7).

6. *Abschätzung der Kompressibilität von Li, Na und K.* Da ein, wenn auch nur ungenauer Wert der Kompressibilität  $\kappa$  zur Kontrolle der  $s_{ik}$  sehr wertvoll ist, wurden die bei tiefer Temperatur unbekannten  $\kappa$ -Werte von Li, Na und K nach verschiedenen Verfahren abgeschätzt und mit diesen  $\kappa$  die  $s_{ik}$  ausgeglichen.

Messungen von Protz<sup>3)</sup> zeigen bis 0° C linearen Abfall der  $\kappa$  von Na und K und geben so die Möglichkeit, auf tiefe Temperaturen zu extrapolieren. Auch aus den Bridgmanschen Kompressibilitätsbestimmungen bei hohen Drucken<sup>1)</sup> lassen sich die gesuchten  $\kappa$ -Werte abschätzen. Weiterhin liegen noch Abschätzungen von Grüneisen\*) für den abs. Nullpunkt vor. Neuerdings hat Fröhlich<sup>12)</sup> ein Verfahren angegeben, die Kompressibilitäten am abs. Nullpunkt zu berechnen, was von Fuchs<sup>5)</sup> auf die Alkalimetalle angewandt wurde.

In Tab. 1 sind die nach den einzelnen Verfahren erhaltenen  $\kappa$ -Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Kompressibilitäten der Alkalimetalle bei tiefer Temperatur in  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyn

Chem. Symbol u. Extrapol.- Temperatur	Extrapoliert aus Messungen von		Für T = 0 abs. berechnet von		In dieser Arbeit benutzt
	Protz <sup>3)</sup>	Bridgman <sup>1)</sup>	Grüneisen*)	Fröhlich <sup>12)</sup>	
Li (− 183°)	—	70,8	71	76,9	72
Na (− 183°)	123	119	123	114	120
K (− 190°)	261	248	240	246	246

## Untersuchungen an Natrium

7. *Kristallzüchtung.* Kahlbaumsches Na pro anal. wurde unter Xylol geschmolzen, um Oxydkrusten zu entfernen, in Äther gewaschen und in Brocken in ein einseitig spitz ausgezogenes Glasrohr gebracht. In einem weiteren evakuierten Glasrohr wurde es dann bis zum restlosen Entweichen aller okkludierten Gase und bis zur Zerstörung etwaiger schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe weit über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach dem Erkalten wurde an der Luft die Spitze des Schmelzgefäßes abgebrochen, so daß nach abermaligem Aufschmelzen im Vakuum das Metall in feinem Strahl aus

\*) Vgl. F. Haber, Lit. <sup>11)</sup>.

der geöffneten Spitze ausfloß. Nachdem es mehrere Trichter mit kapillarem Ausfluß passiert hatte, gelangte es in ein Glasrohr, das durch Einschnürungen in Kammern eingeteilt war, deren jede gerade das für einen Stab benötigte Metall faßte. Dieses Vorratsrohr wurde aus dem Vakuum genommen und zugeschmolzen. Abgesehen von der in der letzten Kammer beim Abschmelzen gebildeten geringen Oxydmenge blieb das Metall nun auf unbegrenzte Zeit silberblank. Zum Gebrauch wurde jeweils eine Kammer abgebrochen und die Bruchstelle mit Paraffin verschlossen. Die Kammer wurde auf einen Trichter gelegt, ihr Inhalt im Vakuum geschmolzen und in eine hohlzylindrische Form gegossen.

Eine solche Form war ein dünnwandiges, innen mit Chrysen ausgekleidetes Glasrohr. Chrysen ( $C_{18}H_{10}$ ) schmilzt erst bei  $250^{\circ}C$ , ist synthetisch rein darzustellen, löst sich, wenn auch nur schwer in Xylol und reagiert nicht mit Na. Zur Herstellung der Form wurde das Chrysen in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr gefüllt und über der Bunsenflamme vorsichtig geschmolzen. Ein in eine schlanke Spitze ausgezogenes Glasrohr wurde in die Schmelze getaucht und nach dem Erkalten unter drehender Bewegung herausgezogen. Da Chrysen beim Erstarren schwindet, war wichtig, daß die Abkühlung langsam von unten nach oben fortschritt, da sonst leicht Risse in der Ausfütterung entstanden.

Die im Vakuum gefüllte Form wurde an der Luft zugeschmolzen und langsam durch einen elektrisch geheizten Ofen in ein Ölbad gesenkt. Ihr Inhalt erstarrte dabei, von der Spitze an fortschreitend, zu einem Einkristall. Das Glasrohr wurde vorsichtig zertrümmert und die schützende Chrysenhülle mit Xylol abgelöst. Ein nach dem Soxlethschen kontinuierlichen Extraktionsverfahren arbeitender Apparat bewährte sich dabei sehr gut. Die erhaltenen Stäbe wurden mit einem Wattebausch mit Alkohol abgerieben, um die Oberfläche zu glätten, und unter Xylol aufbewahrt. Ätzreflexe erschienen nach Zusatz einiger Tropfen Amylalkohol und gestatteten, Kristalle mit Fehlstellen auszumustern. Sie waren aber nicht scharf genug, um daran die Orientierung optisch festzustellen, die deshalb röntgenographisch nach dem Drehkristallverfahren ermittelt wurde. Eine dünne Schicht Paraffin schützte das Na vor Oxydation. Es gelang, mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei Zimmertemperatur noch brauchbare Reflexe zu erhalten. Beim Durchstrahlen dünner Randpartien mit einer Mediaröhre mit Strichfokus ergab eine Belichtung von 80000 mAmp.sec. bei einer Spannung von 40 kV die besten Resultate.

8. *Meßergebnisse.* Die Meßergebnisse sind für die einzelnen Stäbe in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Meßergebnisse an Natrium-Einkristallen:  $s'_{ik}$  in  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyn

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stab Nr.	arc cos			$f$	beobachtete Werte			korr. Werte	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$		$s'_g$	$s'_{33}$	$s'_g + 2s'_{33}$	$s'_g$	$s'_{33}$
2	—	—	—	—	682	205	1092	—	—
4	—	—	—	—	408	315	1038	—	—
7	45,5°	47°	48°	0,270	756	147	1050	736	143
11	15	77,5	84	0,055	276	369	1014	274	372
12	44,5	60	60,5	0,310	796	102	1000	813	104,5
13	9	82	87	0,021	205	395	995	210	406
16	29,5	61,5	83,5	0,184	522	235	992	538	242
17	28	67	74	0,195	529	237	1003	539	241,5
21	24	70	79	0,132	429	299	1027	426	298

Die theoretisch geforderte Konstanz der Zahlen in Spalte 8 ist bis auf die ersten, wenig sicheren Versuche befriedigend. Mit geeigneten statistischen Gewichten erhält man als Mittel 1022 und wie in Abschn. 5 beschrieben die korrigierten  $s'_g$  und  $s'_{33}$ . Abb. 5 stellt diese als Funktionen von  $f$  dar. Sie ordnen sich in zwei Geraden, deren eine (gestrichelt) die Ordinatenachse  $f = 0$  und  $f = \frac{1}{3}$  bei 430 und 77, deren andere die Achsen bei 162 und 868 schneidet. Sie würden einem

$$\alpha = 207 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

entsprechen, das zu hoch ist. Durch eine geringe Parallelverschiebung der gestrichelten Geraden in die ausgezogene Lage zwischen 420 und 67 kommt man in Übereinstimmung mit der in Tab. 1 geschätzten Kompressibilität  $120 \cdot 10^{-13}$ . Wir halten demnach die folgenden  $s_{ik}$  für die wahrscheinlichsten:

$$s_{11} = 420; \quad s_{12} = -190; \quad s_{44} = 162; \quad [10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}].$$

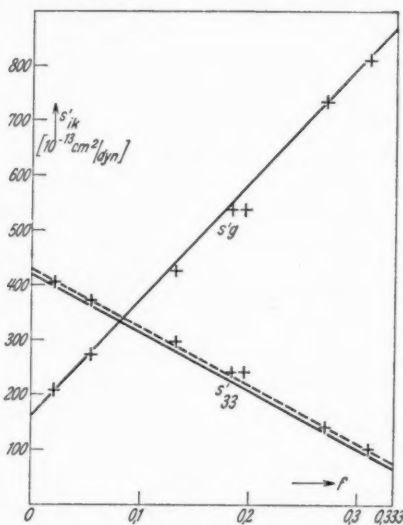


Abb. 5.

 $s'_g$  und  $s'_{33}$  von Na als Funktion von  $f$

Das Verhältnis der Extremwerte ist:

$$\frac{s'_g(\max)}{s'_g(\min)} = \frac{868}{162} = 5,36 \quad \text{und} \quad \frac{s'_{33}(\max)}{s'_{33}(\min)} = \frac{420}{67} = 6,27.$$

Die Anisotropie ist also sehr groß. Abb. 6 stellt den Verlauf von  $s'_g$  und  $s'_{33}$  im Axial- und Diagonalschnitt dar.

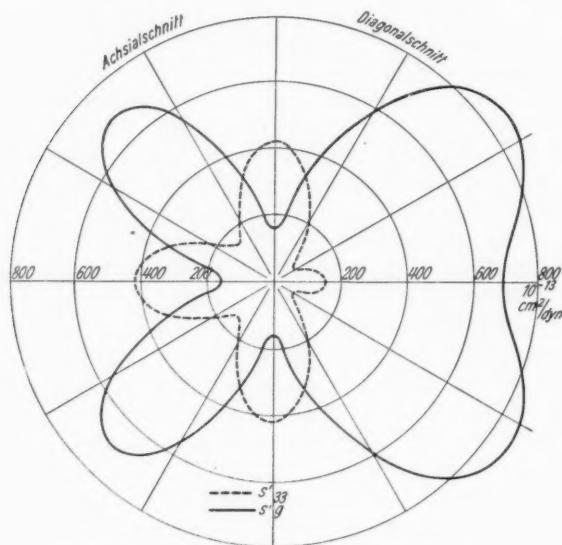


Abb. 6. Schnitt der Modulflächen von Na:  
links mit der Ebene (100), rechts mit der Ebene (110)

Mittels der Theorie von Bruggeman<sup>13)</sup> wurden die Konstanten des polykristallinen quasiisotropen Na berechnet mit dem Ergebnis:

$$\mathfrak{C} = 8,95; \quad \mathfrak{I} = 3,4 [10^{10} \text{ dyn/cm}^2]; \quad \mu = 0,315.$$

Aus  $\alpha$  und  $\mu$  ergibt sich mit der Formel von Debye<sup>14)</sup> die charakteristische Temperatur der Gitterschwingungen zu  $\Theta = 183$ .

#### Untersuchungen an Kalium

9. *Kristallzüchtung.* Kahlbaumsches analysenreines Kalium wurde auf die gleiche Weise wie Na gereinigt und in einer Hohlform durch einen Elektroofen gesenkt. Zur Ausfütterung der Form wurde dabei Hexamethylbenzol gewählt, das von Herrn Prof. Meerwein freundlichst in größerer Menge zur Verfügung gestellt

wurde. Für Na kam es wegen seines hohen Dampfdruckes nicht in Frage. Vorteilhaft war seine leichte Löslichkeit in Xylol. Entsprechend der größeren chemischen Aktivität des K waren größere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Bäder mit flüssigem Sauerstoff erwiesen sich als explosionsgefährlich. Wichtig war auch die Entfernung etwaigen Rauhrefs nach der Messung. Der Stab wurde dazu mit tiefgeköhltem Äther gewaschen und erst dann unter Xylol auf Zimmertemperatur gebracht.

10. *Orientierungsbestimmung.* Ätzreflexe erwiesen sich wieder als unbrauchbar. Röntgenreflexe sind wegen der Nähe des Schmelzpunktes bei Zimmertemperatur nicht mehr zu erhalten. Da Aufnahmen bei tiefer Temperatur erheblichen apparativen Aufwand erfordert hätten, wurden durch das Herstellungsverfahren freigewachsene Kristallflächen geschaffen. Durch rasche Abkühlung des geschmolzenen Hexamethylbenzols entstanden Poren. In diese kroch das K hinein und wurde von außen sichtbar. Nach der Kristallzüchtung zeigte sich dieses Metall von winzigen Grübchen mit freigewachsenen Kristallflächen bedeckt. Waren über die ganze Länge des Stabes die Flächen parallel, war der Stab also ein Einkristall, so ließ sich der charakteristische samtartige Schimmer wegen seines scharfen Maximums sehr genau vermessen. Als reflektierende Flächen traten nur 110- und 100-, aber keine 111-Flächen auf. Nach beendeter Orientierungsbestimmung des Kristallstabes wurde die Form in Xylol gelöst und durch leichtes Abreiben mit Watte und einigen Tropfen Amylalkohol der Stab von dem in die Poren der Form eingedrungenen Metall befreit.

Bei der Bestimmung der Winkelabstände der Flächenpole und bei der Auswertung der Röntgenaufnahme des Na leistete ein stereographisches Netz gute Dienste.

11. *Meßergebnisse.* Die Meßergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Trotz vieler Züchtungsversuche gelang es nur fünfmal,

Tabelle 3  
Meßergebnisse an Kalium-Einkristallen:  $s'_{ik}$  in  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn

Stab Nr.	arc cos			$f$	beobachtete Werte			korr. Werte	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$		$s'_g$	$s'_{33}$	$s'_g + 2s'_{33}$	$s'_g$	$s'_{33}$
6	5°	85°	89°	0,008	398	803	2004	404	811
9	37	54,5	86	0,225	1169	413	1995	1187	420
10	3	87	90	0,003	407	826	2059	400	813
13	—	—	—	—	1327	334	1995	1347	340
15	15	75	88	0,064	666	707	2080	649	689

kornfreie Einkristalle zu erhalten. In Abb. 7 sind die korrigierten  $s'_{ik}$  als Funktion von  $f$  dargestellt. Die Festlegung der Geraden für  $s'_g$  und  $s'_{33}$  ist hier ohne Kenntnis von  $\alpha$  unmöglich. Nur die Schnittpunkte

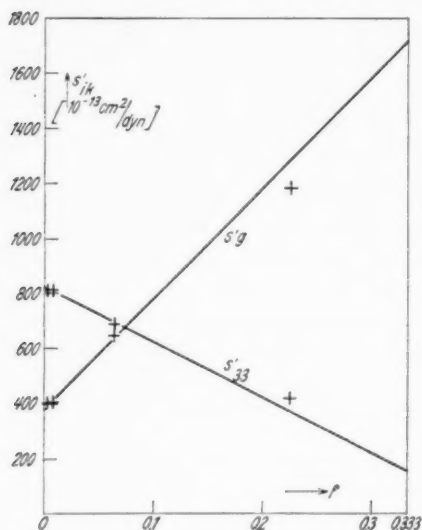


Abb. 7.  $s'_g$  und  $s'_{33}$  von  $K$  als Funktion von  $f$

mit der Ordinatenachse links, also  $s_{11}$  und  $s_{44}$  liegen ziemlich fest, dagegen muß die Steigung der Geraden und damit  $s_{12}$  aus  $\alpha$  bestimmt werden. Mit  $\alpha = 246 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  ergeben sich die Hauptelastizitätsmoduln in  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ :

$$s_{11} = 823,$$

$$s_{12} = 370,$$

$$s_{44} = 380.$$

Als Verhältnis der Extremwerte ergibt sich:

$$\frac{s'_g(\text{max})}{s'_g(\text{min})} = \frac{1717}{380} = 4,52;$$

$$\frac{s'_{33}(\text{max})}{s'_{33}(\text{min})} = \frac{823}{154} = 5,34.$$

Mittels der Bruggemanschen Theorie wurden als Konstanten des polykristallinen quasiisotropen Kaliums gefunden:

$$\mathcal{E} = 3,54 \cdot 10^{10}; \quad \mathcal{Z} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2; \quad \mu = 0,35.$$

Aus  $\alpha$  und  $\mu$  berechnet sich die charakteristische Temperatur der Gitterschwingungen zu:  $\Theta = 96,5^\circ$ .

#### Untersuchungen am Lithium

12. *Herstellung der Stäbe.* Als Ausgangsmaterial wurde technisches Lithium benutzt, das die Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. Main freundlichst zur Verfügung stellte. Es enthielt außer Oxyd und Nitrid noch etwa  $\frac{1}{2}\%$  Kalium als Verunreinigung. Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, weder mit dem ursprünglichen, noch mit gereinigtem Li brauchbare Einkristalle zu erzielen. Ein Grund dafür kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Dennoch erscheint es bei den Schwierigkeiten der Behandlung des Metalls und bei den spärlichen Literaturangaben berechtigt, die gesammelten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Zur Reinigung wurde  $\text{LiCl}$  in einem Nickeltiegel geschmolzen und bis zum Vertreiben des Kristallwassers erhitzt. In die Salzschnmelze wurde bei dunkler Rotglut  $\text{Li}$  eingetragen. Die Schmelze löste dabei Oxyde und Nitride und schützte die silberglänzende Metallkugel vor zu starkem Angriff der Luft. Das Kalium verdampfte bei der hohen Temperatur, teils reagierte es mit der Schmelze:  $\text{K} + \text{LiCl} = \text{KCl} + \text{Li}$ . Versuche mit dem wesentlich tiefer schmelzenden  $\text{LiJ}$  mißlangen, da dieses Salz sich beim Erhitzen an der Luft unter Jodabscheidung zersetzte.

Die größten Schwierigkeiten bereitete es, eine geeignete Form zum Gießen der Stäbe zu finden. Chrysen reagiert bei der hohen Temperatur mit  $\text{Li}$ . Eine 4teilige Eisenform bewährte sich nicht, da das  $\text{Li}$  am Eisen festbackte. Zwar konnte dieser Übelstand beseitigt werden, indem die Form auf der Innenseite mehrmals mit einer Aufschwemmung von  $\text{LiF}$  in Alkohol bestrichen wurde, doch kam es häufig vor, daß geschmolzenes Metall durch die Fugen heraustrat. Der Versuch, keramische Massen mit geschmolzenem  $\text{LiF}$  zu überziehen, wie es Zintl und Woltersdorf<sup>13)</sup> bei ihren Schmelztiegeln für  $\text{Li}$ -Legierungen machten, lieferte ebenfalls keine brauchbaren Formen. Dieser Versuch zeigte aber, daß  $\text{LiF}$ -Pulver sich beim Stampfen fest zusammenballt und so zu brauchbaren Formen verarbeiten läßt. Ein starkwandiges, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr hatte der Form den nötigen Halt zu geben. In dieses Rohr wurde ein zweites in eine Spitze ausgezogenes Rohr als Kern gestellt und der Zwischenraum mit dem Pulver ausgestampft. Nach dem Herausziehen des Kernrohres zeigte die zurückbleibende Hohlform eine Festigkeit, die an die der Schreibkreide heranreichte. Noch fester wurden die Formen, wenn während des Stampfens durch das Kernrohr die Luft aus dem Pulver abgesaugt wurde. Durch diesen Kunstgriff gelang es, auch aus anderen pulverförmigen Materialien wie Graphit, Magnesia, Talkum u. a. standfeste Hohlformen zu erhalten. Bei  $\text{LiF}$  war sogar zu hohe Festigkeit unerwünscht, da dann beim Erhitzen im Vakuum schon weit unterhalb der Schmelztemperatur des  $\text{LiF}$  Sintern mit starkem Volumenschwund einsetzte, wodurch Sprünge entstanden. Die Hohlform war am oberen Ende zu einer Art Schmelztiegel erweitert, in dem der Lithiumbrocken aufgeschmolzen wurde (Abb. 8). Dieser Schmelzraum war durch ein feines Sieb aus Nickelblech von der eigentlichen Gußform abgetrennt. War im Vakuum das Metall geschmolzen, so ließ man etwas Argon in die Apparatur strömen, dessen Druck das  $\text{Li}$  durch das Sieb preßte, denn wegen seiner großen Oberflächenspannung und geringen Dichte lief das Metall auch durch weniger feine Öffnungen nicht von selbst hindurch. Die gefüllte Form wurde zugeschmolzen, in ein zweites Rohr gestellt und durch einen Ofen gesenkt. Einkristalle wurden aber nicht erhalten. Auch wenn der gegossene Stab auf einer waagerechten Rinne langsam durch einen Ofen hindurchgeführt wurde, entstanden nur mehr oder weniger polykristalline Aggregate.

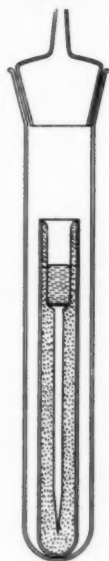


Abb. 8.  
Schmelzrohr für  
 $\text{Li}$ -Stäbe

Ätzreflexe waren nur sehr schwierig zu erhalten, da die meisten Ätzmittel auf dem  $\text{Li}$  eine festhaftende Haut bildeten, die sich ohne Beschädigung des

Stabes nicht entfernen ließ. Die besten Erfolge wurden noch erreicht, wenn der Stab etwa 15 Sekunden lang in reinen Äthylalkohol getaucht wurde.

13. *Meßergebnisse.* Die Ergebnisse der Elastizitätsmessungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. In der vierten Spalte sind die Summen  $\sigma$  von Drillings- und doppeltem Biegungsmodul eingetragen. Aus der Inkonstanz von  $\sigma$  ergibt sich, daß die Proben keine Einkristalle waren. Quasiisotrope Vielkristalle waren es ebenfalls nicht, sonst müßten die Werte  $3s'_{33} - s'_g$  die lineare Kompressibilität  $\frac{1}{3}\kappa = 24 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  ergeben. Das ist bei keinem der Stäbe der Fall.

Tabelle 4

Gemessene Elastizitätsmoduln von Li-Stäben in  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ 

1	2	3	4	5
Stab Nr.	$s'_{33}$	$s'_g$	$2s'_{33} + s'_g$	$3s'_{33} - s'_g$
1	114,9	217,6	447,4	127,1
2	162,9	139,1	464,9	349,6
3	204,8	114,9	524,5	499,5
4	216,8	116	549,6	534,4
5	202,3	132,2	536,8	474,7
6	195,1	128,9	519,1	456,4
7	250,4	114,3	615,1	636,9
8	226,0	114	566	564
9	130,5	176,7	437,7	214,8

Trägt man in ein Koordinaten-System die Werte der Spalte 5 als Abszissen und die der Spalte 4 als Ordinaten ein, so zeigt sich, daß

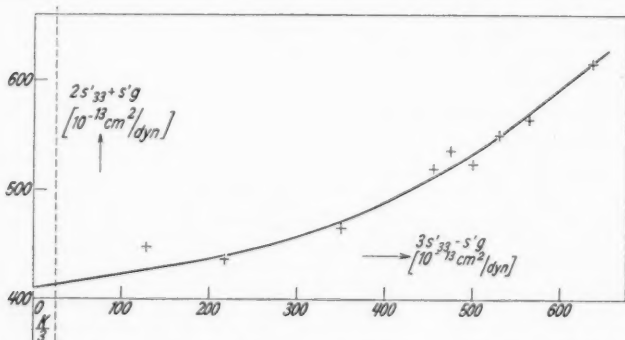


Abb. 9. Extrapolation auf die Konstanten des quasiisotropen Lithiums

offensichtlich eine Gesetzmäßigkeit zwischen beiden besteht (Abb. 9). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, auf den Fall vollkommener Isotropie ( $3s'_{33} - s'_g = \frac{\kappa}{3}$ ) zu extrapolieren. Man erhält für  $2s'_{33} + s'_g$  den

Wert  $412 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ . Zusammen mit der Kompressibilität hat man damit 2 Bestimmungsgleichungen für die beiden Konstanten des quasiisotropen Materials. Es ergibt sich:

$$\mathfrak{E} = 11,5; \quad \mathfrak{T} = 4,22 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2; \quad \mu = 0,362;$$

aus  $\mu$  und  $\alpha$  berechnet sich die charakteristische Temperatur der Gitterschwingungen zu:  $\Theta = 333$ .

#### Vergleich mit der Theorie von K. Fuchs

14. Die Theorie von K. Fuchs<sup>5)</sup> liefert die elastischen Konstanten  $c_{11} - c_{12}$  und  $c_{44}$ . In Verbindung mit den aus der Theorie von H. Fröhlich<sup>12)</sup> sich ergebenden Kompressibilitäten konnte Fuchs somit die 3 elastischen  $c_{ik}$  der Alkalimetalle einzeln berechnen. Tab. 5 stellt diese  $c_{ik}$  berechneten mit den experimentellen  $c_{ik}$  zusammen. Dabei sind den experimentellen Werten dieselben  $\alpha$ -Werte zugrunde gelegt, die auch Fuchs benutzte.

Tabelle 5  
Theoretische und experimentelle Elastizitätskonstanten  
von Na und K in  $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$

	$c_{11} - c_{12}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
Na { theor.	0,141	0,972	0,831	0,580
exper.	0,166	0,945	0,779	0,618
K { theor.	0,0615	0,447	0,385	0,260
exper.	0,087	0,459	0,372	0,263

Die Übereinstimmung ist ziemlich gut. Wesentlich schlechter wird sie für die Moduln  $s_{ik}$ , weil dann die Fehler in  $c_{11} - c_{12}$  großen Einfluß haben.

#### Anomalien der spezifischen Wärme

15. Die spezifische Wärme der regulärkristallisierenden Elemente läßt sich meist gut durch eine Debyefunktion darstellen. Bei den Alkalimetallen und bei Diamant, Silicium und grauem Zinn treten jedoch Abweichungen auf. Diese führt F. Simon<sup>16)</sup> darauf zurück, daß die Atome thermisch zu höheren Quantenzuständen angeregt werden können. Die beobachtete spezifische Wärme setzt sich dann aus einem der Debyeschen Theorie gehorchenden Anteil der Gitterschwingungen und einem Anteil zusammen, der nach einer Schottkyfunktion verläuft und die höheren Quantenzustände erregt. Simon analysierte die experimentell gefundenen  $C_v$ -Kurven und fand als charakteristische Temperatur des Schwingungsanteils für Li  $512^\circ$ , für Na  $202^\circ$  und für K  $125^\circ$ . Nun läßt sich auch aus einer Reihe anderer Erscheinungen ebenfalls die charakteristische Temperatur

errechnen, z. B. aus dem elektrischen Widerstand, der Wärmeausdehnung, der Änderung der Intensität von Röntgenreflexen und aus dem elastischen Verhalten. In Tab. 6 sind die auf solche Weise ermittelten  $\Theta$  denen gegenübergestellt, die ohne und mit Quantensprunghypothese aus der  $C_v$ -Kurve sich ergeben.

Tabelle 6

Charakteristische Temperaturen der Alkalimetalle

Methode	Beobachter	Li in °	Na in °	K in °
$C_v$ -Kurve ohne Qu.-Sp.-Hyp.	Simon u. Mitarbeiter <sup>16)</sup>	350	159	99,5
$C_v$ -Kurve mit Qu.-Sp.-Hyp. .	Simon u. Mitarbeiter <sup>16)</sup>	510	202	126
Wärmeausdehnung . . . . .	Simon u. Bergmann <sup>17)</sup>	512	—	—
Elektrischer Widerstand . . .	E. Grüneisen <sup>18)</sup>	363	202	—
Röntgenreflexe . . . . .	G. Pankow <sup>19)</sup>	352	—	—
Elastische Moduln . . . . .	O. Bender	333	183	96,5

Für die Auffassung von Simon sprechen die Messungen von Simon und Bergmann <sup>17)</sup> an Li und die Berechnung aus dem elektrischen Widerstand von Natrium durch Grüneisen <sup>18)</sup>. Davon möchten wir der Ausdehnungsmessung von Simon und Bergmann nicht zu großes Gewicht beilegen, da von Adenstedt <sup>20)</sup> nachgewiesen wurde, daß die zur selben Zeit mit der gleichen Apparatur vorgenommenen Ausdehnungsmessungen an Kupfer, Eisen und Nickel fehlerhaft sind. Nach unseren elastischen Messungen scheint bei den Alkalimetallen die Simonsche Hypothese den Sachverhalt nicht richtig darzustellen, dagegen liegt die Annahme nahe, daß das Versagen der einfachen Debyeschen Theorie bei den Alkalimetallen auf deren außerordentlich hohe elastische Anisotropie zurückzuführen ist. Fuchs berechnete mit seinen theoretisch gefundenen Konstanten nach der strengeren Theorie von Born und Karman <sup>21)</sup> die spezifische Wärme des Li unter Berücksichtigung der starken Winkelabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten und fand, daß  $\Theta$  dann keineswegs konstant ist, sondern mit der Temperatur ansteigt. Qualitativ gelang es ihm somit, die Abweichungen vom normalen Verlauf der  $C_v$ -Kurve zu erklären. Für Na und K dürfte wohl dasselbe gelten. Es ist möglich, daß auch die übliche  $\Theta$ -Berechnung aus dem Abfall des elektrischen Widerstandes bei Metallen von so starker elastischer Anisotropie wie Na, abwegig ist.

#### Zusammenfassung

1. Eine Apparatur wird beschrieben, die es erlaubt, die Moduln der Drillung, der Biegung und der Kopplung zwischen Biegung und Drillung im Gang einer einzigen Meßreihe in tiefer Temperatur statisch zu bestimmen.

2. Es werden Verfahren beschrieben, Einkristallstäbe mit kreisförmigem Querschnitt aus Na und K herzustellen. Von Li konnten nur Vielkristallstäbe erhalten werden.

3. Die Hauptelastizitätsmoduln von Na und K wurden gemessen und die daraus berechneten Elastizitätskonstanten mit denen der Theorie von K. Fuchs verglichen. Die Übereinstimmung war befriedigend.

4. Aus den elastischen Konstanten wurden mittels der Theorie von Bruggeman die Konstanten für den quasiisotropen Vielkristall von Na und K berechnet.

5. Aus den elastischen Werten der verschieden stark anisotropen Li-Vielkristalle wurden nach einem neu gefundenen Verfahren die Konstanten des quasiisotropen Vielkristalls extrapoliert.

6. Aus den Konstanten der quasiisotropen Kristalle wurde für Na, K und Li die charakteristische Temperatur berechnet und als im Widerspruch zu der Simonschen Quantensprunghypothese stehend gefunden.

7. Die Möglichkeit wurde diskutiert, das Versagen der Debye'schen Theorie bei den Alkalimetallen auf deren ungewöhnlich hohe elastische Anisotropie zurückzuführen.

#### Nachtrag

Nach Abschluß dieser Arbeit sind von Quimby und Siegel Messungen an Na-Einkristallen zwischen 80 und 210° K veröffentlicht worden<sup>\*)</sup>. Die Verf. finden bei 80° K nach einer dynamischen Methode:

$$s_{11} = 483, \quad s_{12} = 209, \quad s_{44} = 169 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

und die charakteristische Temperatur  $\Theta = 164^\circ$ . Da die Verf. sehr große Sorgfalt auf die Reinigung und Reinerhaltung ihres Materials verwandten, könnte die Differenz zwischen ihren  $s_{11}$  und  $s_{12}$  und denen dieser Arbeit zum Teil auf Verunreinigung meines Materials, etwa durch Chrysen, zurückzuführen sein. Andererseits ergeben die Werte von Quimby und Siegel ein  $\alpha$  von  $198 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ , das nach direkten Kompressibilitätsbestimmungen viel zu hoch ist. Der von Quimby und Siegel gefundene Wert der Anisotropie  $A = 608 \cdot 10^{-13} [\text{cm}^2/\text{dyn}]$  ist mit den Neigungen der Geraden in Abb. 5, die  $A = 529 \cdot 10^{-13}$  entsprechen, unverträglich.

Zum Schluß habe ich für mannigfache Hilfe zu danken Herrn Prof. Grüneisen, der die Untersuchung angeregt hat, den Herren Prof. Meerwein und Weigel, sowie Herrn Dr. Frh. von Göler von der „Metall-Gesellschaft“ in Frankfurt a. Main, der mir die Röntgenapparatur seines Laboratoriums zum längeren Gebrauch überließ und seine Erfahrungen zur Verfügung stellte.

<sup>\*)</sup> S. L. Quimby u. Sidney Siegel, Phys. Rev. 54. S. 293. 1938.

## Literatur

- 1) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Ac. Sci. **21**. S. 109. 1935.
- 2) Th. W. Richards, Ztschr. f. El.-Chem. **13**. S. 519. 1907; Journ. am. chem. Soc. **37**. S. 1643. 1915.
- 3) L. Protz, Ann. d. Phys. [4] **31**. S. 127. 1910.
- 4) B. Banerji, Proc. Ind. Assoc. Cult. Sci. **8**. S. 206. 1923.
- 5) K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **153**. S. 622. 1936; **157**. S. 444. 1936.
- 6) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphys. B. G. Teubner. 1928. § 371.
- 7) E. Goens, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 793. 1933.
- 8) E. Grüneisen u. O. Seckell, Ann. d. Phys. [5] **19**. S. 387. 1934.
- 9) E. Goens, Ann. d. Phys. [5] **15**. S. 482. 1932.
- 10) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **108**. S. 369. 1859.
- 11) F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1919**. S. 506.
- 12) H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **158**. S. 97. 1937.
- 13) D. G. A. Bruggeman, Diss. Groningen-Den Haag 1930.
- 14) P. Debye, Ann. d. Phys. [4] **39**. S. 816. 1912.
- 15) E. Zintl u. G. Woltersdorf, Ztschr. f. El.-Chem. **41**. S. 877. 1935.
- 16) F. Simon u. W. Zeidler, Ztschr. f. phys. Chem. A. **123**. S. 383. 1926;  
F. Simon u. C. R. Swain, Ztschr. f. phys. Chem. B. **28**. S. 189. 1935.
- 17) F. Simon u. R. Bergmann, Ztschr. f. phys. Chem. B. **8**. S. 255. 1930.
- 18) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 530. 1933.
- 19) G. Pankow, Helv. Phys. Acta **87**. S. 9. 1936.
- 20) H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 69. 1936.
- 21) M. Born u. Th. v. Karman, Phys. Ztschr. **14**. S. 15. 1913.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 21. September 1938)

### ***Eine neue Lichtquelle zur thermischen Anregung*<sup>1)</sup>**

**Von Erich Baum**

(Mit 4 Abbildungen)

Bekanntlich verdankt die Methode der Flammenanregung ihre größte Förderung Henrik Lundegårdh<sup>2)</sup>. Obwohl schöne Erfolge erzielt werden konnten, hafteten der Methode doch noch Mängel an, die ihrer allgemeinen Einführung als gleichberechtigter Lichtquelle neben dem Funken und dem Lichtbogen im Wege standen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auf einem bis jetzt noch nicht beschrittenen Wege eine Vervollkommnung der Flamme als spektroskopische Lichtquelle zu erreichen.

Lundegårdh benutzte folgende Anordnung. Um die Flammentemperatur zu steigern, wird ein Acetylenluftgemisch mit einem dem Bunsenbrenner nachgebildeten Brenner verbrannt. Die für die Flamme benötigte Luft wird durch das Zerstäubergefäß geleitet, wobei sie sich mit einem Teil der zerstäubten Flüssigkeit belädt und am Unterteil des Brenners eintritt. Der eigentliche Zerstäuber befindet sich innerhalb eines größeren Glasgefäßes. Die Preßluft erzeugt einen Sprühregen, wobei sich die größeren Tropfen an den Wänden des Gefäßes niederschlagen, während die kleinsten Tropfen mit dem Luftstrom in den Brenner weitergeleitet werden. Es stellt sich so ein Kreislauf ein, bei dem die Flüssigkeit mehrmals den Zerstäuber passiert. Die Brennerluft besorgt die Zerstäubung, so daß deren Intensität gegenüber der Temperatur und den Brennbedingungen der Flamme nicht unabhängig geändert werden kann. Weiterhin ist Gelegenheit gegeben, daß sich Flüssigkeitsteilchen an den Innenwänden der Zuleitung und des Brenners abscheiden. Soll von der einen zu einer anderen Substanzlösung übergegangen werden, so muß der Zerstäuber zerlegt und gereinigt werden.

Obwohl durch die Verwendung von Acetylen die Flammentemperatur erhöht wird, muß doch ein wesentlicher Nachteil mit in Kauf genommen werden. Die Oxydation des Acetylens verläuft in der Lundegårdhschen Flamme unter Emission eines starken Bandenspektrums, das bei längeren Belichtungszeiten sehr störend wirkt. Die Banden des Acetylens gestatten keine exakte Auswertung

1) D 30.

2) H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena, 1929.

der spektrographischen Aufnahmen, da bei kleinen Konzentrationen die Linienschwärzungen in dem Untergrund verschwinden. Das Acetylspektrum stört nicht allein wegen seines kontinuierlichen Anteils, sondern noch empfindlicher durch die Bereiche der Bandkanten, die bei längeren Belichtungszeiten ganze Gebiete des Spektrums für die Untersuchung von Linien unbrauchbar machen. Auch der Bestimmung von Banden eingebrachter Substanzen ist durch das Acetylspektrum eine enge Grenze gezogen.

Die Mängel der bisherigen Methode stellen sich kurz wie folgt dar:

1. Bei der offenen Flamme wird ein Gemisch von Luft und Gas verbrannt. Die freiwerdende Verbrennungswärme bedingt ein Temperaturgleichgewicht und geht ungenutzt zu 50 % in der umgebenden Luft verloren.

2. Die Flamme hat weder über ihren Querschnitt noch in ihrer Länge eine homogene Temperaturverteilung. Die unkontrollierbaren Temperaturverhältnisse haben eine ungleichmäßige Absorption der Linienintensitäten an verschiedenen Stellen der Flamme zur Folge.

3. Die Zerstäubung der Lösung der anzuregenden Substanz findet außerhalb der Flamme statt. Deshalb besteht die Möglichkeit, daß sich Flüssigkeitströpfchen auf dem Leitungswege und im Brenner absetzen. Bei der kurzen Entfernung zwischen Brenneröffnung und dem beobachteten Emissionszentrum ist es unwahrscheinlich, daß die zerstäubte Lösung vollständig emissionsbereite Atome liefert. Auf diesem kurzen Wege muß die Flamme die Energiebeträge für die Verdampfungsarbeit des Wassers der Flüssigkeitströpfchen, die Dissoziationsarbeit für die Salzmoleküle und die Anregungsarbeit für die Atome aufbringen.

4. Bei Lundegårdh wird die Intensität der Zerstäubung mit den Brennbedingungen und der Temperatur der Flamme verkettet.

5. Durch Verwendung von Acetylen hat die Flamme ein starkes Eigenspektrum.

6. Die offene Flamme ist gegen äußere Einflüsse empfindlich.

#### Die neue Lichtquelle

Mit der nachstehend beschriebenen Anordnung gelang es, diese Mängel zu beheben. Der Aufbau der neuen Lichtquelle ist aus Abb. 1 zu ersehen.

Das Aufbaumaterial des Ofens ist Magnesiumoxyd. Die Flamme des Gebläsebrenners brennt in das Hauptrohr  $R_1$ , das zur Beseitigung von Materialspannungen in mehrere Einzelstücke unterteilt ist. Besonders wesentlich war das in der Mitte, wo sich die Öffnungen

befinden, in die die Beobachtungsstutzen eingesetzt sind. Um eine Wärmeabgabe nach außen zu vermeiden, die ein zentrales Temperaturgefälle innerhalb des Rohres zur Folge haben würde, ist das Hauptrohr von einem zweiten Rohr  $R_2$  umgeben, das mit einer Kontaktmasse in Rohrform gefüllt ist und in das 4 weitere Gebläse brennen.

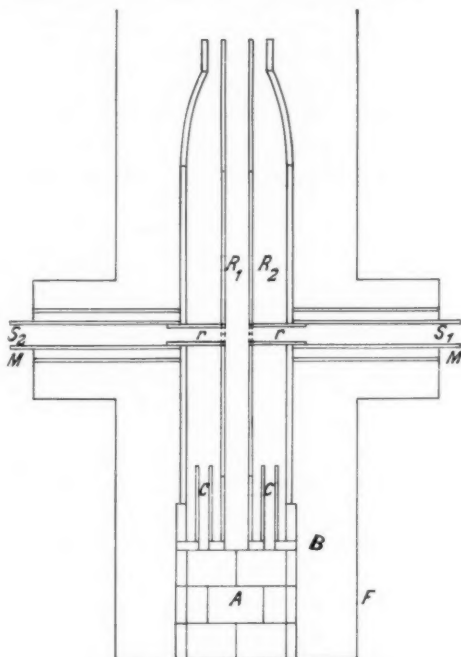


Abb. 1. Querschnitt des Ofens.

A Rohr aus unterteilten Ringen, B Deckplatte, C Führungsrohre für die Flammen des Mantelbrenners,  $R_1$  Hauptrohr für die Analysenflamme,  $R_2$  Mantelrohr, gefüllt mit Kontakt-Magnesia,  $r$  und  $s$  Beobachtungsrohre

Die Beobachtung der Flamme erfolgt durch die beiden Rohre  $r$ , die etwa 1 cm aus dem Mantel hervortreten. Über diese sind die Rohre  $S_1$  und  $S_2$  locker geschoben, die genau passend bei  $M$  gelagert sind. Die Beobachtungsstutzen sind ebenfalls in 2 Stücke unterteilt, damit Spannungen beseitigt werden und die Rohre der Ausdehnung des Hauptrohres  $R_1$  und des Mantelrohres  $R_2$  folgen können. Die Verlängerung des Hauptrohres betrug bei einer Ofentemperatur von etwa  $1750^\circ$  ungefähr 7 mm. Die beiden Beobachtungsrohre sind von Schutzrohren umgeben, die bei der Ausdehnung den Druck der

Isolermagnesia aufnehmen. Die Beobachtungsrohre sind so gelagert, daß sie im Betrieb in einer Achse stehen. Das Hauptrohr und das Mantelrohr stehen auf der Grundplatte *B*, die mit Öffnungen für den Hauptbrenner und die Brenner der Mantelheizung versehen ist. Die Grundplatte ruht auf dem Rohr *A*, das aus 3 Ringen besteht,

die je wieder in 4 Einzelstücke zerlegt sind, da an dieser Stelle das größte Temperaturgefälle innerhalb des Brennes herrscht. Bei *C* sind die Flammen der Mantelbrenner in Rohren geführt. Der Brenner ist zur Wärmeisolation von grießartiger Isolermagnesia umgeben. *F* ist der äußere Mantel aus Eisenblech.

Abb. 2 zeigt den Gebläsebrenner mit eingebautem Zerstäuber. Die Gaszufuhr erfolgt durch das äußere Rohr. Die Preßluft tritt durch 8 Löcher von 0,8 mm Durchmesser in der Deckplatte *g* des Luftrohres aus. Das Luftrohr ist von einem Kupfermantel zur Wasserkühlung des Brenners und des Zerstäubers umgeben. Die beiden Düsen für Preßluft und Flüssigkeit treten so aus der Deckplatte des Brenners aus, daß die Luftdüse des Zerstäubers in der Mitte der 8 Löcher für den Luftaustritt liegt. Die Düsen des Zerstäubers bestehen aus V2A-Stahl mit einem Querschnitt von 0,2 mm. Die beiden Düsen sind in Rohre aus dem gleichen Material von 2 mm Querschnitt eingesetzt, die innerhalb des Brennerluftrohres gelagert sind. Das Flüssigkeitsrohr taucht unterhalb des Brenners in das Vorratsgefäß für die Lösung. Das Luftrohr des Zerstäubers erhält die Preßluft aus einer Preßluftflasche. Wie eingehende Versuche ergaben, wird die Flüssigkeit durch den Zerstäuber in einen äußerst feinen Nebel übergeführt. Die Tröpfchengröße ergab sich als weitgehend gleichmäßig.

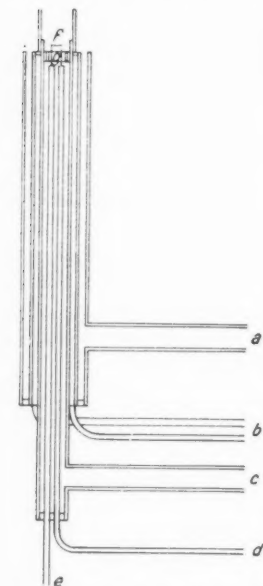


Abb. 2. Querschnitt durch den Brenner und den Zerstäuber.

*a* Leuchtgas, *b* Wasserkühlung, *c* Preßluft für die Flamme, *d* Preßluft für den Zerstäuber, *e* Flüssigkeitsrohr des Zerstäubers, *f* Zerstäuberdüsen, *g* Deckplatte mit Löchern für den Luftaustritt

Wie eingehende Versuche ergaben, wird die Flüssigkeit durch den Zerstäuber in einen äußerst feinen Nebel übergeführt. Die Tröpfchengröße ergab sich als weitgehend gleichmäßig.

Die Menge der zerstäubten Flüssigkeit wurde auf folgende Art gemessen. In das Vorratsgefäß taucht ein Rahmen aus Glas, auf den 2 Platindrähte parallel zueinander aufgeschmolzen sind. Der

Widerstand, der sich mit der Flüssigkeitshöhe in dem Gefäß ändert, wird mit Wechselstrom von 50 Perioden gemessen, und aus einer Eichkurve lassen sich dann die entsprechenden Flüssigkeitsmengen entnehmen.

Die für den Brenner benötigte Preßluft wurde von einem Kompressor geliefert, der zum Ausgleich der Druckschwankungen der Kolbenstöße auf ein Gefäß von 50 Liter Inhalt arbeitete. Die Preßluft und das Leuchtgas der Städtischen Leitung wurden über Gasuhren dem Brenner zugeführt.

Der Ofen mußte wegen des festen Einbaues der Brenner von oben gezündet werden. Beim Einschalten der Preßluft schlägt die Flamme auf die Brenner zurück. Mit dem Mantelbrenner wurde zuerst auf eine Temperatur von etwa  $1400^{\circ}\text{C}$  vorgeheizt, dann wurde der Hauptbrenner gezündet. Das günstigste Mischungsverhältnis war dann vorhanden, wenn die Abgase keinen Saum zeigten. Die Flamme war stets durch Natrium gefärbt, das sich als Verunreinigung in dem Magnesiumoxyd befand. War die Versuchstemperatur erreicht, so wurde die Preßluft für die Zerstäubung eingeschaltet. Der Zerstäuber fing sofort an zu arbeiten. Damit war der Brenner bereit für spektrographische Aufnahmen. Da die zerstäubte Flüssigkeit restlos die Flamme passiert, ist man in der Lage, ihre Menge mit großer Genauigkeit zu messen.

Für die Temperaturmessung wurde als Anzeigegerät ein Glühfadenpyrometer von Siemens benutzt, das für schwarze Strahlung geeicht war. Mit dem Pyrometer wurde durch den Stutzen  $S_2$  des Brenners der Ansatz des anderen Stutzens am Hauptrohr anvisiert. Zuerst mußte entschieden werden, ob man es bei diesem Brenner mit einem schwarzen Strahler zu tun hat. Zu diesem Zwecke wurde ein Platin-Platinrhodium Thermoelement in einer Kompensationsschaltung verwandt. Die Meßblötstelle befand sich an der Stelle, die auch sonst zur Temperaturmessung benutzt wurde.

Unter der Grenztemperatur des Brenners soll die Endtemperatur verstanden sein, die mit zunehmender Gasmenge angenähert wird. Diese Grenztemperatur wurde so ermittelt. Im Betrieb war nur der Mantelbrenner. Bei einem konstant gehaltenen Mischungsverhältnis von Luft zu Gas wie 3:1 wurden die absoluten Mengen geändert. Von etwa  $700^{\circ}$  an wurde dann die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Der Grenzwert dieser Funktion ergibt die Endtemperatur für die umgesetzten Gas- und Luftmengen. Auf diese Art ließen sich mehrere Charakteristiken gewinnen, deren extrapolierte Höchstwerte dann als Funktion des verbrannten Leuchtgases aufgetragen wurden. Abb. 3 und 4.

Für die Aufnahmen der untersuchten Substanzen wurde ein Spektrograph von Schmidt und Haensch mit Glasoptik verwandt. Das Öffnungsverhältnis betrug 1:10. Die Kassette war für eine

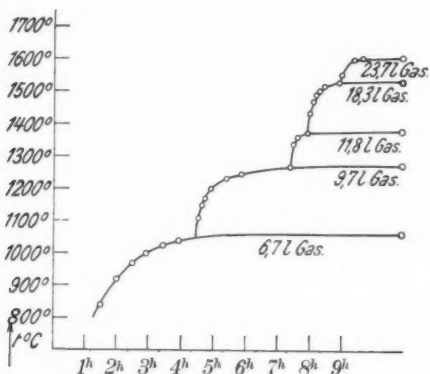


Abb. 3. Zeitlicher Anstieg der Ofentemperatur bei schrittweise vergrößerter Gas- und Luftzufuhr. Luft zu Gas = 3:1

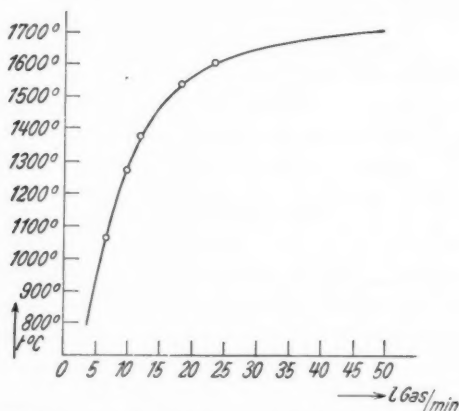


Abb. 4. Höchstwerte der Ofentemperatur bei verschiedener Gaszufuhr, entnommen der Abb. 3 durch Extrapolation der dortigen Kurven

Plattengröße von  $6,5 \times 9$  eingerichtet. Obwohl die Dispersion verhältnismäßig klein war, das spektrale Gebiet von 3500 Å bis 9000 Å erstreckt sich über eine Länge von 6 cm, so genügte sie doch um die Dubletts der ersten Glieder der Hauptserie der Alkalien sauber zu trennen. Für die Aufnahme des Eigenspektrums der Flamme

des Ofens fand ein Spektrograph von Hilger mit Quarzoptik Verwendung.

Die Lichtquelle wurde mit einer Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, bei den Ultravioletttaufnahmen wurde eine Quarzlinse benutzt. Da die Ausführungsstutzen auf ihrer Länge durch den Mantel zur Glut kommen, mußte bei der Abbildung ein wesentlicher Teil der Strahlung ausgeblendet werden, damit das Spektrum frei von Kontinuum blieb. Das nutzbare Öffnungsverhältnis stellte sich so auf 1:60. Um das Öffnungsverhältnis des Spektrographen auszunutzen, hätte erst noch eine geringfügige Änderung des Ofens erfolgen müssen, die jedoch unterblieben ist, da die prinzipielle Anwendbarkeit der neuen Lichtquelle auch so gesichert erschien.

Als Platten wurden für die Aufnahmen der ersten Glieder der Hauptserie der Alkalien die Ultrarotplatten von Agfa benutzt, und zwar für Caesium die Plattensorte 850, für Rubidium 800 und für Kalium 750. Die Linien von Kalium, Rubidium und die nach Blau verschobene Komponente des Caesium-Dubletts konnten auch mit der Plattensorte 800 erhalten werden, da die spektrale Empfindlichkeit der Platte ungefähr über 500 Å nach Rot und Blau fast gleich bleibt. Für die Aufnahmen im Sichtbaren und im Ultravioletten wurde die Agfa-Isopan-Platte benutzt.

#### Ergebnisse

Zunächst interessierte das Eigenspektrum der Ofenflamme. Bei den Belichtungszeiten für die zweiten Glieder der Hauptserie der Alkalien und die ersten Glieder der Hauptserie der Einfachlinien der Erdalkalien, die wegen des schlechten Öffnungsverhältnisses bis über 1 Stunde gingen, zeigte sich in keinem Falle auch nur eine Andeutung eines Bandenspektrums. Das Fehlen des Bandenspektrums in der Ofenflamme kann nur so gedeutet werden, daß die Oxydation der Brenngase einschließlich ihrer Zwischenoxydationsprodukte bis zu den Beobachtungsstutzen vollkommen abgeschlossen ist. Das Ofenmaterial Magnesiumoxyd hat die Eigenschaft, die Oxydation von Gasen bei hohen Temperaturen katalytisch zu beschleunigen. Da die Strömung der Gase im Hauptrohr des Ofens zum großen Teil turbulent erfolgt, kann so eine gute Berührung mit der Wand stattfinden. Man darf also annehmen, daß aus diesem Grunde die Oxydation der Gase beschleunigt wird.

Ein anderes Ergebnis deutet ebenfalls hierauf hin. Bei der Temperaturbestimmung wurde gefunden, daß die Wandtemperatur des Hauptrohres um einen kleinen Betrag höher ist als die Gas-

temperatur. Die Oxydation findet infolge der Wandkatalyse an den Wänden des Hauptrohres rascher als im Inneren der Flamme statt. Die frei werdende Verbrennungswärme ist also an den Wänden höher als im Inneren des Rohres, demnach ist auch die Wandtemperatur höher als die Gastemperatur. Wenn auch aus dem Befund geschlossen werden kann, daß in der Höhe der Beobachtungsstutzen noch eine Oxydation stattfindet, so zeigt das Fehlen eines Bandenspektrums auf den Aufnahmen, daß es sich dabei nur um sehr geringe Konzentrationen reagierender Gase handeln kann. Die Hauptmenge des Gases wurde bereits unterhalb der Beobachtungsöffnungen oxydiert.

Die Kontaktmagnesia, mit der der Mantel gefüllt ist, hat in noch höherem Maße die Eigenschaft der katalytischen Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit. Es handelt sich dabei um eine sogenannte flammenlose Verbrennung. Die Oberflächenoxydation hat außerdem zur Folge, daß das eingeführte Leuchtgas nahezu im theoretischen Mischungsverhältnis zur Luft, etwa 1:6, verbrannt wird. Die Mantelheizung trägt wegen der großen Wärmekapazität des Mantels zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung über den Querschnitt der Flamme bei.

Bei der Entwicklung und dem Aufbau des Ofens hatte sich ergeben, daß man möglichst vermeiden muß, längere Magnesiumoxydrohre zu verwenden. Insbesondere gilt dies für Stellen, wo stärkere Temperaturgefälle vorhanden sind. Ebensowenig dürfen an irgendwelchen Stellen Kittungen vorgenommen werden.

Der Zylinder *A* (vgl. Abb. 1) diente hauptsächlich dazu, die heißeste Zone im Mantel an die Stelle der Beobachtungsöffnungen zu verlegen. Der Ofen in seiner letzten Gestalt hat ungefähr 50 mal für Aufnahmen und Temperaturmessungen gebrannt, ohne daß seine Brauchbarkeit gelitten hätte. Während dieser Zeit wurde er nicht auseinander genommen. Die Schutzrohre gegen die thermische Ausdehnung blieben während der ganzen Dauer der Messungen voll brauchbar. Die Einzelteile wurden als Rohre von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt bezogen und selbst bearbeitet.

Die anfangs benutzten Brenner mit einer Lustdüse hatten den Nachteil, daß die Flamme zu spitz wurde. Um eine dickere und buschigere Flamme zu erhalten, die besser mit den Wänden in Berührung kam, wurde die Anordnung der 8 Lustdüsen in Kreisform als beste Lösung gefunden. Die Wasserkühlung erwies sich als ausreichend. Die mit großer Geschwindigkeit in das Hauptrohr strömende Luft des Gebläsebrenners hatte eine so starke Saugwirkung nach außen, daß beträchtliche Mengen Zimmerluft mit in den Ofen ge-

rissen wurden. Nur so ist das niedrige Mischungsverhältnis von zugeleiteter Luft zu Gas wie 3:1 zu erklären.

Die beim Hauptbrenner festgestellte Saugwirkung war auch bei dem Mantelbrenner vorhanden. Damit kein Leuchtgas, das mit geringerer Geschwindigkeit in den Ofen einströmt, durch Ansaugen in das Hauptrohr mitgerissen wird, mußten die 4 Brenner der Mantelheizung mit Schutzrohren versehen werden, die bis zur Unterseite des Ofens gingen und Öffnungen zum Ansaugen von Außenluft auf der zum Hauptrohr entgegengesetzten Seite haben. Die Mantelheizung hat noch den Vorteil, daß bei der Aufheizung das Hauptrohr von außen erwärmt wird. Dabei sind die Spannungen im Rohr geringer, als wenn es mit dem Hauptbrenner von Innen aufgeheizt würde.

Durch die Anordnung der Luftdüsen des Hauptbrenners in Kreisform war es erst möglich, die Zerstäuberdüsen bis an den Beginn der Flamme zu verlegen. Die zerstäubte Flüssigkeit wird dem Luftstrom des Brenners zentral mitgegeben. Die Menge der in den Ofen gelangenden Flüssigkeit konnte mit Hilfe der Preßluft der Bombe leicht im Verhältnis 1:10 geändert werden. Die bei den Aufnahmen angewandte Menge betrug  $0,3 \text{ cm}^3/\text{Min.}$  Um ein Verstopfen der Flüssigkeitsdüse zu vermeiden, mußten die Lösungen sorgfältig filtriert werden. Unter diesen Umständen arbeitete der Zerstäuber während der ganzen Zeit der Aufnahmen einwandfrei. Die Temperatur des Ofens wurde selbst bei längerem Zerstäuben von Wasser nicht geändert. Der Hauptbrenner mußte gut in der Achse des Hauptrohres justiert werden, dann passierte die Flüssigkeit den Ofen ohne Abscheidungen zu hinterlassen, die spektrographisch nachweisbar gewesen wären. Sollte die Lösung gewechselt werden, so brauchte man nur das Flüssigkeitsgefäß unter dem Hauptbrenner zu entfernen. Bis das Gefäß gespült und mit neuer Lösung gefüllt war, war auch die restliche Flüssigkeit im Zerstäuberrohr verbraucht, so daß der Zerstäuber nach einer Zeit von 30 Sek. wieder arbeitete.

Bei der Temperaturbestimmung ergaben die Versuche mit dem Thermoelement, daß der Ofen vollkommen schwarz strahlt. Im Bereich von  $750\text{--}1550^\circ \text{C.}$  in dem mit dem Thermoelement gemessen werden konnte, war seine Temperatur um etwa  $1\%$  niedriger als die mit dem Pyrometer gemessene. Daraus läßt sich berechtigt der Schluß ziehen. Die Differenz der Temperaturen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die dem Pyrometer abgewandte Seite der Lötstelle des Thermoelementes infolge Wärmeverlustes durch die Zuleitungen eine geringere Temperatur hatte als die Vorderseite.

Zur Klärung der Temperaturverhältnisse im Gasraum wurde die Methode der Bestimmung der Umkehrtemperatur benutzt: Das sonst zur Temperaturbestimmung verwendete Stück der Innenwand des Hauptrohres wurde zusammen mit dem Gasraum auf den Spalt eines Spektroskopes abgebildet. In der Flamme wurde eine Kochsalzlösung zerstäubt. Der untere Rand des Kontinuums im Gesichtsfeld des Spektroskopes rührte von der oben genannten Stelle des Ofens her. Die Natriumlinien hoben sich hell von dem Kontinuum in der Mitte des Gesichtsfeldes ab, wurden nach unten schwächer, waren dann an einer Stelle vom Untergrund gedeckt und am unteren Rande des Kontinuums konnten die Linien dunkler als der Untergrund beobachtet werden. D. h., daß die Gastemperatur um einen kleinen Betrag niedriger war als die Wandtemperatur. Der Spalt des Spektroskopes wurde so breit gemacht, daß sich die Komponenten des Dubletts überdeckten. Die höchsten Temperaturen, die im Ofen gemessen werden konnten, lagen bei  $1760^{\circ}\text{C}$ . Aus der turbulenten Strömung im Hauptrohr des Ofens kann gefolgert werden, daß die Temperaturverteilung über den Querschnitt gleichmäßig ist.

#### Spektroskopische Ergebnisse

Um die Leistungsfähigkeit des Ofens zu prüfen, wurden die ersten und die zweiten Glieder der Hauptserie der Alkalien Lithium, Kalium, Rubidium und Caesium, sowie bei den Erdalkalien die ersten Glieder der Hauptserie der Einfachlinien untersucht. Natrium fiel deswegen weg, weil es als Verunreinigung des Magnesiumoxyds in der Flamme ständig auftrat. In der folgenden Tabelle sind bei einer Belichtungszeit von 60 Sek. die Konzentrationen die, bei denen die Linien auf der Platte gerade noch sichtbar sind.

Erstes Glied der Hauptserie

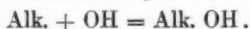
Lithium	Kalium	Rubidium	Caesium
$\frac{1}{40} \text{ n}$	$\frac{1}{2500} \text{ n}$	$\frac{1}{10000} \text{ n}$	$\frac{1}{10000} \text{ n}$

Die zweiten Glieder der Hauptserie der Alkalien Rubidium und Caesium werden bei einer Konzentration von  $\frac{1}{10} \text{ n}$  bei etwa 3 Min. gerade sichtbar. Daraus ergibt sich der große Vorteil bei der Benutzung des ersten Gliedes der Hauptserie der Alkalien zu quantitativen Untersuchungen gegenüber dem zweiten Glied. Das erste Glied der Hauptserie der Einfachlinien tritt bei Calcium bei einer Belichtungszeit von 5 Min. und einer Konzentration von  $\frac{1}{10} \text{ n}$  gerade auf. Die entsprechende Linie des Strontiums zeigt sich bei etwa 2 Min.

### Die Anregung in der Flamme

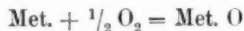
Bei der Anregung von Metallen, die in Salzform in die Flamme gebracht werden, ist die spektrale Empfindlichkeit nicht allein abhängig von der Energie, die zur Anregung der Atome aufgebracht werden muß, sondern auch von der Dissoziationsarbeit für die Salz-moleküle. Da, wo die Trennung der Moleküle geringere Energie erfordert, ist die Intensität der Emission im wesentlichen bedingt durch die Anregungsarbeit für die Atome, so bei den Alkalien. Die Anregungsenergie für die freien Atome fällt vom Lithium in der Reihenfolge der ersten Gruppe des periodischen Systems bis Caesium. Also steigt die spektrale Empfindlichkeit von Lithium bis Caesium.

Die Salze zerfallen in das Anion und in das Kation. Das Kation bildet mit dem sich als Reaktionsprodukt ergebenden Wasser ein chemisches Gleichgewicht. Maßgebend für die Anwesenheit freier Atome ist also die Gleichung:



Es ist das Gleichgewicht mit Wasser zu berücksichtigen, weil unter den möglichen Verbindungen mit den Reaktionsprodukten der Flamme das Hydroxyd die stabilste ist. Bei der Temperatur der Bunsenflamme ist von Minkowsky<sup>1)</sup> das Gleichgewicht für Natrium mit 50% festgestellt worden.

Bei den Erdalkalien steigt die spektrale Empfindlichkeit ebenfalls von Beryllium bis Barium für die freien Atome. Die Intensitäten entsprechender Linien bei den Alkalien und den Erdalkalien weichen viel stärker voneinander ab, als sich nach den Unterschieden der Anregungsenergien erwarten läßt. Dies liegt daran, daß die stabilste Verbindung, deren Gleichgewicht in der Flamme die Anwesenheit der freien Atome regelt, jetzt nicht das Hydroxyd, sondern das Oxyd ist. Bei der Temperatur der Bunsenflamme ist das Gleichgewicht der Reaktion



z. B. für Magnesium so stark nach der Seite des Oxyds verschoben, daß freie Atome nicht in nennenswerter Menge vorhanden sind. Deswegen läßt sich Magnesium bei einer Temperatur von 1750° C kaum anregen. Erst bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht so, daß günstigere Bedingungen auftreten. Hiernach ist bei der Anregung von Metallen in der Flamme nicht allein die Anregungsenergie entscheidend, sondern auch die Lage des sich einstellenden Gleichgewichtes der stabilsten Metallverbindung, die mit den Reaktionskomponenten der Flamme möglich ist.

1) R. Minkowsky, Ztschr. f. Phys. 94. S. 146. 1935.

#### Zusammenfassung

1. Durch die Führung der Flamme in einem Rohr aus Magnesiumoxyd ist erreicht worden, daß infolge der Kontaktwirkung der Rohrwände die Oxydation der Gase so beschleunigt wird, daß das Bandenspektrum der Flamme bei dem Beobachtungszentrum nicht mehr nachweisbar ist.

2. Zusammen mit der Mantelheizung wird durch die turbulente Strömung im Hauptrohr eine gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht.

3. Durch die Saugwirkung der Flammen wird soviel Außenluft mitgerissen, daß sich das Mischungsverhältnis von zugeleiteter Luft zu Gas auf 3:1 stellt.

4. Die Anordnung des Zerstäubers am Gebläsebrenner gewährleistet die restlose Einbringung der Substanzlösung in die Flamme. Die Zerstäubung mit Hilfe eigener Preßluft macht die Flammentemperatur und die Brennbedingungen der Flamme unabhängig von der Stärke der Zerstäubung.

5. Die Aufnahmen ergaben, daß bei den Alkalien die Nachweisempfindlichkeit bei dem ersten Glied der Hauptserie erheblich größer ist als beim zweiten Glied. In der Leuchtgasluftgebläseflamme des Ofens können bei einer Belichtungszeit von 60 Sek. und einer Konzentration oberhalb der in der Tabelle angegebenen die ersten Glieder der Hauptserie aller Alkalien leicht erhalten werden, die zweiten Glieder nur von Rubidium und Caesium. Die Aufnahmen ergaben weiter, daß die zerstäubte Lösung den Ofen passiert, ohne daß nachweisbare Abscheidungen zurückblieben. Rubidium und Caesium können bei einer Belichtungszeit von 60 Sek. und einer Konzentration von  $\frac{1}{10000}$  n ohne weiteres nachgewiesen werden. Kalium bei der gleichen Belichtungszeit bei einer Konzentration von  $\frac{1}{2500}$  n.

Die experimentelle Arbeit wurde von Sommersemester 1936 bis Sommersemester 1937 unter Prof. K. W. Meißner im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. ausgeführt.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. November 1938)

# Zum Absorptionsspektrum der Praseodymsalze<sup>1)</sup>

Von P. Lehmann

(Mit 4 Abbildungen)

Nachdem es Ewald<sup>2)</sup> bei den Neodymsalzen gelungen ist, durch Verwendung extrem dünner Schichten die breiten Absorptionsbanden aufzulösen und dabei gerade die wichtigsten Linien, nämlich die, die zu reinen Elektronenübergängen gehören, herauszuarbeiten, erschien es zweckmäßig, auch die Praseodymsalze, deren Absorptionsspektren von Merz<sup>3)</sup>, Gobrecht<sup>3)</sup> und von Spedding, Howe und Keller<sup>4)</sup> aufgenommen wurden, in gleicher Weise zu untersuchen.

Folgende Salze wurden ausgewählt:

1.  $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,      2.  $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,    4.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

← λ

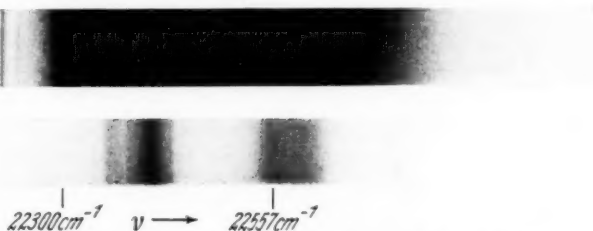


Abb. 1. Auflösung der Bande bei 4400 Å des  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .  
Oben dicke Schicht, unten dünne Pulverschicht

Sie brauchten nicht neu dargestellt zu werden, da sie noch in genügender Reinheit im Institut vorhanden waren. Die Salze wurden auf mattierten Glasscheiben verrieben und zur Verminderung der sehr starken Streuung des Lichtes an den vielen Kristallflächen mit Zedernholzöl benetzt, welches ungefähr den gleichen Brechungs-

1) Ergänzung zu A. Merz, Ann. d. Phys. [5] **28**. S. 569. 1937.

2) H. Ewald, Ann. d. Phys. [5] **34**. S. 209. 1939.

3) H. Gobrecht, Phys. Ztschr. **37**. S. 549. 1936; Ann. d. Phys. [5] **28**. S. 673. 1937.

4) F. H. Spedding, J. P. Howe u. W. H. Keller, Journ. of Chem. Phys. **5**. S. 416. 1937.

exponenten hat wie die Kristalle und bei tiefer Temperatur glasig erstarrt. Es ergab sich in der Tat, daß alle Bänder sich auflösten. Abb. 1 zeigt das Auflösungsverhältnis an der Bande 4400—4490 Å des Sulfats. Es sei bemerkt, daß es sich hier um einen besonders ungünstigen Fall handelt, da die Breite der Linien hier an sich ziemlich groß ist. Bei den anderen Salzen werden die Linien wesentlich schärfer, eignen sich aber nicht so gut zur Reproduktion.

Geht man zwecks Auflösung der diffusen Linien zu noch geringeren Schichtdicken über, so überstrahlt das durchgehende Licht

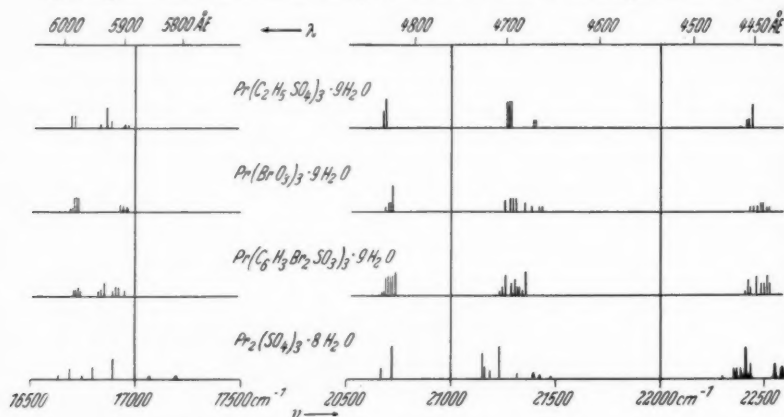


Abb. 2. Darstellung der gemessenen Spektren in der Skala der Wellenzahlen.

Die Länge einer Linie entspricht der geschätzten Intensität

die äußerst schwach werdenden Linien so stark, daß sie nicht mehr auf der Platte erscheinen. Abb. 2 zeigt eine Aufzeichnung des Spektrums dieser dünnen Schichten, die der Merzschen Darstellung angepaßt ist. Man beachte den großen Unterschied bei der kurzwelligsten Gruppe! Tab. 1 gibt die Wellenlängen der neu gemessenen Linien mit geschätzten Intensitäten.

Durch die Isolierung der starken Elektronenübergänge kann man nun beim Praseodymsulfat eindeutig eine Grundterm-aufspaltung von  $52 \text{ cm}^{-1}$  feststellen, denn an sieben Stellen liegt auf der langwelligen Seite einer starken Linie im Abstand  $\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$  eine mit sinkender Temperatur an Intensität abnehmende Begleitlinie.

Diese Grundterm-aufspaltung ist von Spedding, Howe und Keller nicht angegeben. Sie konnte in der verwendeten dicken Schicht auch gar nicht beobachtet werden, da die zweite Linie entweder noch ganz in das breite Absorptionsband fällt oder so stark ist, daß eine Schwächung infolge Absorption auf dem Plattengrund

Tabelle 1

Linien, in die sich bei dünner Schicht die Kontinua auflösen.  
*s* = scharfe Linie, *d* = diffuse Linie, die Klammern geben die Grenzen  
 der breiteren Linien an

$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Fortsg.	
$\lambda_A$	Int.	$\lambda$	Int.	$\lambda$	Int.	$\lambda$	Int.	$\lambda$	Int.
4453,3	} <i>d</i> 6	4436,6	<i>d</i> 1	4435,6	} <i>d</i> 3	4420,3	} <i>d</i> 4	4671	} <i>d</i> 2
4455,8		4439,6	<i>d</i> 1	4438,3		4427,3		4675	
4458,4		4443,8	<i>s</i> 3	4439,6		4430		4707,5	
4460,3		4446,5	<i>s</i> 2	4443		4434		4824,7	
	<i>s</i> 2	4451,6	<i>s</i> 1	4445,3	<i>d</i> 3	4456	<i>d</i> 4	5813,1	} <i>d</i> 1
5890	} <i>d</i> 1	4453,3	<i>s</i> 1	4449,7	<i>d</i> 5	4459	} <i>d</i> 8	5816,2	
5894		4455,9	<i>d</i> 1	4456,3	<i>d</i> 2	4462,6		5855,7	
5896,5		4664,4	<i>d</i> 1	4458,2	<i>d</i> 4	4466,4		5859,7	
5901		4667,3	<i>s</i> 1	4461,5	<i>d</i> 1	4469,6		5916,5	} <i>d</i> 5
	} <i>d</i> 1	4691,0	<i>s</i> 3	4681,4	<i>d</i> 6	4472,5	} <i>d</i> 3	5920,2	
		4694,3	<i>s</i> 3	4684,0	<i>s</i> 1	4483		5951,0	
		5893	} <i>d</i> 1			4654		5952,1	
		5898		5899,3	<i>d</i> 1	4657			} <i>d</i> 3
		5899,5		5932,4	<i>d</i> 3	4664			
		5904				4668			
		5906,4	<i>d</i> 1						

Tabelle 2

Die infolge Grundterm aufspaltung zusammengehörigen Linien  
 des Sulfatspektrums

Grundlinie in $\text{cm}^{-1}$	Int.	Aufspaltung in $\text{cm}^{-1}$	Int.	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$
22 435	<i>d</i> 4	22 383	<i>d</i> 3	52
22 402—20	<i>d</i> 6	22 363—67	<i>d</i> 4	51
21 237	<i>s</i> 8	21 185	<i>s</i> 2	52
21 163	<i>s</i> 3	21 110,1	0	59,9
20 721	<i>s</i> 8	20 669	<i>s</i> 3	52
16 799—96	<i>d</i> 3	16 745	<i>s</i> 1	52,5
16 686,5	<i>s</i> 3	16 634	<i>s</i> 1	52,5

nicht bemerkbar wird. Auf der violetten Seite der Banden haben Spedding, Howe und Keller Linien gefunden, die untereinander Wellenzahldifferenzen von  $\Delta \nu = 52 \text{ cm}^{-1}$  haben. Die angegebenen Linien stellen mit Ausnahme von dreien eine Wiederholung der an dünnen Schichten allein feststellbaren Liniengruppe von 16 600 bis 16 900  $\text{cm}^{-1}$  dar, um etwa 580  $\text{cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellen verschoben. Die beobachtete Grundterm aufspaltung muß sich dann in der verschobenen Gruppe auch in den gleichen Frequenzdifferenzen wiederholen. Die von Merz erwähnte Linie 4851,5 Å dürfte dagegen anders zuzuordnen sein: Unter Verwendung der, wegen ihrer geringen Besetzung nur mit dicken Schichten zu erkennenden, von Spedding festgestellten Aufspaltung von 110  $\text{cm}^{-1}$  muß diese Linie der Linie 4825,4 Å mit  $\Delta \nu = 115 \text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben werden.

Die Kenntnis der wirklichen Grundterm aufspaltungen ist wichtig für das Verständnis des magnetischen Verhaltens. Allerdings paßt auch das neue Niveau schlecht zu den aus magnetischen Messungen vermuteten  $\Delta\nu = 98, 169$  und  $379 \text{ cm}^{-1}$ , während sich optisch  $\Delta\nu = 52, 110, 235(?)$  und  $500(?)$  ergibt. Durch die Auffindung

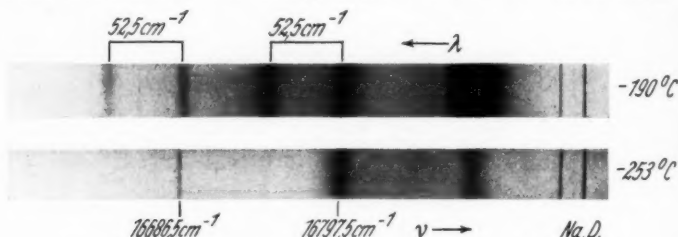


Abb. 3. Grundterm aufspaltungen des  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

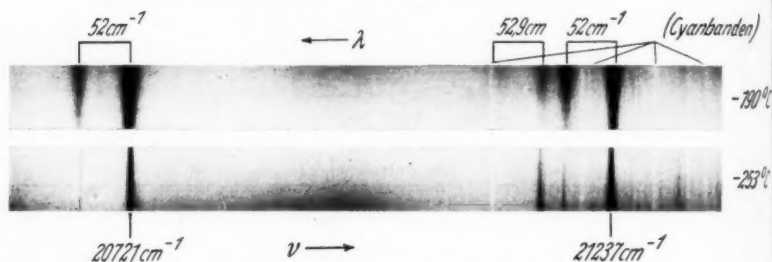


Abb. 4. Grundterm aufspaltungen des  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

dieses Niveaus wird die Gobrecht-Merz'sche Termordnung von einem Einwand befreit: Die Liniengruppe  $4830 \text{ \AA}$  wird als Übergang nach  $^3P_0$  gedeutet und der obere Term muß wegen  $J = 0$  einfach bleiben. Dies ist jetzt in der Tat der Fall. Allerdings muß man dann auch bei den entsprechenden Linien der anderen Salze die ganze Aufspaltung auf den Grundterm schieben. Beim  $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  findet man mehrfach wiederkehrende Aufspaltungen  $\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$  und  $27 \text{ cm}^{-1}$ , die dem Grundterm zukommen dürften. Beim Übergang zu  $-253^\circ$  findet jedoch keine wesentliche Abschwächung der entsprechenden Linien statt. Diese ist aber auch wegen der kleinen Termabstände in viel geringerem Maße zu erwarten als beim Sulfat, wie ja aus Abb. 2 zu ersehen ist, daß die Aufspaltungsbilder des Sulfats viel weiter auseinandergezogen sind als die der anderen Salze.

Göttingen, II. Phys. Institut, November 1938.

(Eingegangen 1. Dezember 1938)